

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação  
em Química



Copolímeros de Poliacrilamida Parcialmente Hidrolisada Enxertada com  
Poli(óxido de etileno-*co*-óxido de propileno) (HPAM-*g*-PEOPPO): Síntese,  
Caracterização e Estudo de Propriedades

**Bruna Luiza Batista de Lima**

Dissertação de Mestrado  
Natal/RN, julho de 2018

Bruna Luiza Batista de Lima

**Copolímeros de Poliacrilamida Parcialmente Hidrolisada Enxertada com Poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno) (HPAM-*g*-PEOPPO): Síntese, Caracterização e Estudo de Propriedades**

Dissertação como requisito para obtenção do título de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Orientadora: Profa. Dra. Rosangela de  
Carvalho Balaban  
(Laboratório de Pesquisa em Petróleo –  
LAPET – UFRN)

Coorientadora: Dra. Nívia do Nascimento  
Marques  
(Laboratório de Pesquisa em Petróleo –  
LAPET – UFRN)

NATAL – RN

2018

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN  
Sistema de Bibliotecas - SISBI  
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Lima, Bruna Luiza Batista de.

Copolímeros de poliacrilamida parcialmente hidrolisada enxertada com poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno) (HPAM-g-PEOPPO): síntese, caracterização e estudo de propriedades / Bruna Luiza Batista de Lima. - 2018.  
66 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Química. Natal, RN, 2018.

Orientador: Profa. Dra. Rosangela de Carvalho Balaban.

Coorientador: Profa. Dra. Nívia do Nascimento Marques.

1. Poliacrilamida - Dissertação. 2. Termoassociativo - Dissertação. 3. Copolímero - Dissertação. 4. Poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno) - Enxertia - Dissertação. I. Balaban, Rosangela de Carvalho. II. Marques, Nívia do Nascimento. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 66.095.26(043)

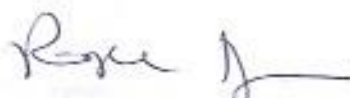
Bruna Luíza Batista de Lima

Copolímeros de Poliacrilamida Parcialmente Hidrolisada Inserida com Poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno) (HPAM-g-PEOPPO): Síntese, Caracterização e Estudo de Propriedades

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 19 de julho de 2018.

Comissão Examinadora:



Dra. Rosângela de Carvalho Balaban – UFRN (orientadora)



Dr. Fabrício Gava Menezes – UFRN



Dr. José Manoel Marconcini – Embrapa

## AGRADECIMENTOS

Ao meu pai Luiz Inácio (em memória) que sempre me estimulou a estudar, me ensinava matemática, ajudava com meus trabalhos escolares e sei que ficaria muito orgulhoso de onde cheguei e a pessoa que me tornei;

À minha mãe Célia Batista por ser essa mulher maravilhosa que tenho como exemplo de determinação e amor. Te amo mais que tudo nessa vida;

Ao meu irmão mais novo Luiz Eduardo por ser meu melhor amigo;

Aos meus irmãos mais velhos Emanuel Lima, Marco Antônio, Júlio César e Roberto Lima que mesmo não estando por perto, estamos presentes na vida uns dos outros;

À Lucas Dávalos por sempre me apoiar e cuidar de mim, tenho muito orgulho da sua determinação;

Às minhas meninas Judite, Nina, Aisha e Luci por sempre estarem ao meu lado e sempre saberem o que estou sentindo quando ninguém mais percebe;

À minha orientadora Rosângela Balaban por sua orientação, ensinamentos e paciência durante essa jornada;

À minha coorientadora Nívia Marques pela amizade e por me ajudar tanto;

Aos meus companheiros de laboratório Luciana, Oldemar, Marcus, Stéphanie, Aline, Aurélio, Carlos, Karoline, Laura, Liszt, Mariana, Marlízia, Railson, Wanessa, Paulo, Bruno e Nurielly, por serem minha segunda família;

Aos meus queridos amigos do DotA do Robenilson, em especial Raniery, Tatiana, Angélica, Gabriel, Alício, Bruno, Ana Clara, Marcelo, Rayanne, Lucas Fernando e Joyce, por sempre animarem meus fins de semana, pelas risadas, as noites em claro vendo filme (e eu dormindo para variar) e jogando. Sem vocês, tudo teria sido mais difícil e estressante;

Aos amigos da IACS, que tenho grande estima no coração por essa amizade que me faz tão bem, muito obrigada Leilane, Matheus, Eunice, Abdon, Rodrigo, Nicole, Igor e John pelos pensamentos positivos e todo o carinho que têm comigo;

Ao professor Marcos Villetti, pelas análises de RMN e UV-Vis;

Ao Professor Hugo Rocha pelo uso do liofilizador;

À professora Sibeles Pergher e seus alunos Anderson e Eduardo pelo uso do liofilizador.

À Central Analítica (Instituto de Química – UFRN) pelas análises térmicas, FTIR e o uso do liofilizador, e em especial ao técnico Joadir Silva.

## RESUMO

O objetivo desse trabalho foi sintetizar e caracterizar copolímeros termoassociativos de HPAM-*g*-PEOPPO a partir da enxertia do polímero poli(óxido de etileno-*co*-óxido de propileno) – PEOPPO (OE/OP = 19/03) no esqueleto polimérico de uma poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM). Os copolímeros foram preparados em água, através de uma reação de amidação entre a HPAM e PEOPPO, usando os agentes de acoplamento 1-(3-(dimetilamino)propil)-3-etil-carbodiimida e da *N*-hidroxisuccinimida (EDC/NHS). A caracterização estrutural foi realizada através de espectroscopia na região do infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H). A estabilidade térmica no estado sólido foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA). O comportamento dos copolímeros em meio aquoso foi estudado em água destilada e diferentes concentrações de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, através de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e medidas reológicas. Os picos dos grupos funcionais característicos dos materiais foram observados nos espectros na região do IV. Através do espectro de RMN <sup>1</sup>H, foi possível confirmar que os copolímeros foram sintetizados com sucesso, assim como calcular o grau de enxertia (0,9 % para HPAM-*g*-PEOPPO1 e 2,4 % para HPAM-*g*-PEOPPO2). As curvas de TGA evidenciaram que os copolímeros apresentam perfil de degradação térmica diferente em relação a HPAM. A técnica de UV-Vis mostrou que a HPAM não exibiu mudança na transmitância com a variação da temperatura em nenhum dos meios aquosos avaliados, enquanto os copolímeros apresentaram uma diminuição da transmitância na presença de sal. As medidas reológicas mostraram que os copolímeros possuem comportamento termoviscosificante em meio salino e uma viscosidade aparente maior que a HPAM acima de 70 °C. Todos os resultados sugerem que os copolímeros HPAM-*g*-PEOPPO são interessantes candidatos para recuperação aumentada de petróleo.

**Palavras-chave:** Termoassociativo, enxertia, poliacrilamida, poli(óxido de etileno-*co*-óxido de propileno)

## ABSTRACT

The objective of this work was to prepare and characterize thermoassociative copolymers of HPAM-*g*-PEOPPO, by grafting the poly(ethylene oxide-*co*-propylene oxide) – PEOPPO (EO/PO = 19/03) onto the backbone of a partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM). For this purpose, the copolymers were prepared in water by an amidation reaction between HPAM and PEOPPO, using EDC/NHS as condensing agents. Structural characterization was carried out through infrared (IR) and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. Thermal stability on solid state was evaluated by thermogravimetric analysis (TGA). The evaluation of the properties in distilled water and on different concentrations of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> was made through ultraviolet-visible (UV-Vis) and rheological measurements. The characteristic functional groups peaks for all polymers were observed through infrared spectra. By <sup>1</sup>H NMR spectra was possible to confirm that the copolymers were successfully synthesized and to determine the degree of grafting (0.9% for HPAM-*g*-PEOPPO1 and 2.4% for HPAM-*g*-PEOPPO2). TGA data demonstrated that copolymers have a different degradation steps in relation to HPAM. UV-Vis showed that HPAM did not exhibited change in transmittance with temperature for any of the aqueous media studied but their grafted derivatives showed a decrease in transmittance in the presence of salt. Rheological measurements showed that copolymers exhibited thermothickening behavior in saline media and higher apparent viscosity than HPAM above 70 °C. All results suggest HPAM-*g*-PEOPPO as an interesting candidate for enhanced oil recovery.

**Keywords:** Thermoassociative, grafting, polyacrylamide, poly(ethylene oxide-*co*-propylene oxide)

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b>	Representação de recuperação aumentada de petróleo usando água (a), e água com polímero (b).....	14
<b>Figura 2-</b>	Representação estrutural da goma xantana.....	15
<b>Figura 3-</b>	Representação estrutural da poliacrilamida (a) e poliacrilamida parcialmente hidrolisada (b).....	16
<b>Figura 4-</b>	Diagrama de fases para o sistema polímero-solvente que apresenta LCST.....	18
<b>Figura 5-</b>	Estrutura química da PNIPAM.....	19
<b>Figura 6-</b>	Representação da transição de fases da PNIPAM.....	20
<b>Figura 7-</b>	Representação geral da estrutura química de uma Jeffamine® série M.....	20
<b>Figura 8-</b>	Ânions da série Hofmeister.....	21
<b>Figura 9-</b>	Variação da viscosidade reduzida em função da temperatura para o copolímero PAA-g-PEO, em água e em 18% de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> em diferentes concentrações de polímero. Tensão de cisalhamento = 10 N.m <sup>-2</sup> .....	22
<b>Figura 10-</b>	Variação da viscosidade de PAA-g-PNIPAM em função da temperatura para diferentes concentrações de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . Taxa de aquecimento de 2°C/min, taxa de cisalhamento de 100 s <sup>-1</sup> e concentração de polímero de 30 g/L.....	24
<b>Figura 11-</b>	Viscosidade em função da temperatura para CMC-g- PNIPAM, em água destilada, a uma concentração de polímero de 50 g/L.....	25
<b>Figura 12-</b>	Representação da reação de copolimerização do material.....	26
<b>Figura 13-</b>	Curvas de viscosidade em função da temperatura para o TVP e HPAM.....	27
<b>Figura 14-</b>	Curvas de viscosidade em função da temperatura para (a) CMG-g-PEPO e CMG em água e C <sub>p</sub> = 1 % em massa, e (b) CMT-g-PEPO e CMT em água com C <sub>p</sub> = 3 % em massa.....	28
<b>Figura 15-</b>	Curvas de viscosidade para CMC-g-PNIPAM em água deionizada a 25 e 60°C, com concentração de polímero de 3 g.L <sup>-1</sup> (a) e 7g.L <sup>-1</sup> (b). ..	29



<b>Figura 16-</b>	Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para CMC-g-PEOPPO2070 (a) e CMC-g-PEOPPO600 (b) em $K_2CO_3$ 0,5 mol.L <sup>-1</sup> , 25 e 60 °C e com uma concentração de polímero de 5 g.L <sup>-1</sup>	30
<b>Figura 17-</b>	Mecanismo de protonação do EDC e formação da <i>O</i> -acilisouréia.....	35
<b>Figura 18-</b>	Mecanismo de hidrólise da <i>O</i> -acilisouréia e formação da <i>N</i> -aciluréia	36
<b>Figura 19-</b>	Mecanismo de formação do copolímero.....	37
<b>Figura 20-</b>	Espectro na região do infravermelho da poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) e sua estrutura química.....	38
<b>Figura 21-</b>	Espectro na região do infravermelho da PEOPPO e sua estrutura química.....	39
<b>Figura 22-</b>	Espectros na região do infravermelho para HPAM-g-PEOPPO1 e HPAM-g-PEOPPO2 e sua estrutura química.....	40
<b>Figura 23-</b>	Espectro de RMN <sup>1</sup> H e estrutura química da Jeffamine® M-1000 (PEOPPO).....	41
<b>Figura 24-</b>	Espectro de RMN <sup>1</sup> H e estrutura química da HPAM.....	42
<b>Figura 25-</b>	Espectros de RMN <sup>1</sup> H e estruturas da HPAM-g-PEOPPO1 (a) e HPAM-g-PEOPPO2 (b).....	43
<b>Figura 26-</b>	Curvas de termogravimetria (a) e termogravimetria diferencial (b) para a HPAM.....	45
<b>Figura 27-</b>	Curvas de termogravimetria (a) e termogravimetria diferencial (b) para a PEOPPO.....	45
<b>Figura 28-</b>	Curvas de termogravimetria (a) e termogravimetria diferencial (b) para HPAM-g-PEOPPO1 e HPAM-g-PEOPPO2.....	46
<b>Figura 29-</b>	Curvas da transmitância em função da temperatura para soluções aquosas de HPAM, HPAM-g-PEOPPO1 e HPAM-g-PEOPPO2 medidas em 600 nm e 8 g.L <sup>-1</sup> de polímero.....	47
<b>Figura 30-</b>	Curvas de transmitância em função da temperatura para soluções salinas com concentração de 1,25 mol.L <sup>-1</sup> de $K_2CO_3$ para a HPAM, HPAM-g-PEOPPO1 e HPAM-g-PEOPPO2 medidas em 600 nm e 8 g.L <sup>-1</sup> de polímero.....	48
<b>Figura 31-</b>	Curvas de transmitância em função da temperatura para soluções salinas com concentração de 1,50 mol.L <sup>-1</sup> de $K_2CO_3$ para a HPAM e HPAM-g-PEOPPO1 medidas em 600 nm e 8 g.L <sup>-1</sup> de polímero.....	49

<b>Figura 32-</b>	Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a HPAM, HPAM-g-PEOPPO1 e HPAM-g-PEOPPO2 com concentração de 8 g.L <sup>-1</sup> em água a 25 °C (a) e 70 °C (b).....	50
<b>Figura 33-</b>	Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para HPAM-g-PEOPPO1 com concentração de polímero de 8 g.L <sup>-1</sup> em solução aquosa de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1,25 mol.L <sup>-1</sup> (a) e 1,50 mol.L <sup>-1</sup> (b) a 25, 60, 70 e 80 °C.....	51
<b>Figura 34-</b>	Curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para HPAM-g-PEOPPO2 com concentração de polímero de 8 g.L <sup>-1</sup> em solução aquosa de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1,25 mol.L <sup>-1</sup> , a 25, 60, 70 e 80 °C .....	52
<b>Figura 35-</b>	Curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para (a) HPAM, HPAM-g-PEOPPO1 e HPAM-g-PEOPPO2 com concentração de polímero de 8 g.L <sup>-1</sup> em solução aquosa de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1,25 mol.L <sup>-1</sup> e (b) HPAM e HPAM-g-PEOPPO1 com concentração de polímero de 8 g.L <sup>-1</sup> em solução aquosa de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1,50 mol.L <sup>-1</sup> , a 70 °C.....	53
<b>Figura 36-</b>	Curvas de viscosidade aparente de avanço e retorno da taxa de cisalhamento, com concentração de polímero de 8 g.L <sup>-1</sup> , em solução aquosa de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1,25 m.L <sup>-1</sup> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , em 25 e 80 °C para (a) HPAM e (b) HPAM-g-PEOPPO1.....	53

## LISTA DE SIGLAS – ABREVIATURAS

<b>AA</b>	Ácido acrílico
<b>AET.HCl</b>	Hidrocloreto de 2-aminoetanotiol
<b>AMPS</b>	2-acrilamida-2-metilpropanosulfonato de sódio
<b>CMC</b>	Carboximetilcelulose
<b>CMG</b>	Carboximetilguar
<b>CMT</b>	Carboximetiltamarindo
<b>CTP</b>	<i>Cloud point temperature</i>
<b>D<sub>2</sub>O</b>	Óxido de deutério
<b>EDC</b>	1-(3-(dimetilamino)propil)-3-etil-carbodiimida
<b>EOR</b>	<i>Enhanced oil recovery</i>
<b>GX</b>	Goma xantana
<b>HPAM</b>	Poliacrilamida parcialmente hidrolisada
<b>KPS</b>	Persulfato de potássio
<b>LCST</b>	<i>Lower critical solution temperature</i>
<b>M<sub>v</sub></b>	Massa molar viscosimétrica média
<b>NHS</b>	<i>N</i> -hidroxisuccinimida
<b>OE</b>	Óxido de etileno
<b>OP</b>	Óxido de propileno
<b>PAA</b>	Poli(ácido acrílico)
<b>PAM</b>	Poliacrilamida
<b>PEO</b>	Poli(óxido de etileno)
<b>PEOPPO</b>	Poli(óxido de etileno- <i>co</i> -óxido de propileno)
<b>PEPO</b>	Poli(óxido de etileno- <i>co</i> -óxido de propileno)
<b>PNIPAM</b>	Poli( <i>N</i> -isopropilacrilamida)
<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
<b>TVP</b>	Polímero termoviscosificante
<b>UV-Vis</b>	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>13</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>14</b>
3.1	POLÍMEROS APLICADOS NA RECUPERAÇÃO AUMENTADA DE PETRÓLEO.....	14
3.2	POLÍMEROS TERMORRESPONSIVOS.....	17
3.3	POLÍMEROS TERMOVISCOFICANTES.....	21
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>31</b>
4.1	MATERIAIS.....	31
4.2	SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS.....	31
4.3	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	32
4.4	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	32
4.5	TERMOGRAVIMETRIA.....	33
4.6	PREPARO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS.....	33
4.7	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL.....	34
4.8	MEDIDAS REOLÓGICAS.....	34
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>35</b>
5.1	SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS.....	35
5.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	38
5.3	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	40
5.4	TERMOGRAVIMETRIA.....	44
5.5	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL.....	46
5.6	MEDIDAS REOLÓGICAS.....	49
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>54</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>55</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Grande parte das aplicações de polímeros solúveis em água está relacionada à modificação das propriedades reológicas das soluções aquosas. O uso de polímeros para a recuperação aumentada de petróleo, por exemplo, tem como objetivo o aumento da viscosidade da água de injeção a fim de reduzir a mobilidade da água que desloca o óleo do reservatório até o poço produtor (forma de pistão), promovendo maior eficiência de deslocamento e, assim, maior produção de petróleo. Isto porque, o fluido injetado, em vez de escolher os chamados caminhos preferenciais (*fingers* – zonas de alta permeabilidade no reservatório) e se dirigir rapidamente para poços de produção, se difunde de forma mais homogênea no meio poroso, aumentando a eficiência de varrido (Chen, Q. *et al.*, 2013).

Em particular, as poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas (HPAM) têm sido utilizadas em grande escala na recuperação aumentada de petróleo (Chatterji e Borchardt; Taylor e Nasr-El-Din, 1994; 1998). A HPAM é um polieletrólito linear, sintético e de fácil obtenção, utilizado como agente de controle de mobilidade para aumentar a viscosidade dos fluidos injetados, melhorando a eficiência do varrido. Entretanto, devido às cargas existentes em sua cadeia (grupos  $\text{COO}^-$ ), é um polímero extremamente sensível a presença de sais, principalmente cátions divalentes como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ , que podem provocar a precipitação das cadeias (Ikegami e Imai, 1962). Além da salinidade, altas temperaturas encontradas nos reservatórios, podendo variar de 60 a 100 °C (Doe *et al.*, 1987), diminuem a viscosidade que o polímero confere à água (Giap, 2010). Sendo assim, seria interessante o desenvolvimento de polímeros com a capacidade de aumentar a viscosidade nas condições severas do reservatório, como alta temperatura e salinidade. Uma alternativa promissora tem sido observada nos chamados polímeros termoviscosificantes, que apresentam a capacidade de aumentar a viscosidade de suas soluções com o aumento da temperatura do meio. Nesse sentido, o estudo de sistemas termoviscosificantes baseados em HPAM é uma alternativa atrativa para desenvolvimento e aplicação de novos materiais para a indústria do petróleo.

Grande parte dos sistemas termoviscosificantes são baseados em copolímeros enxertados, compostos por uma cadeia principal solúvel em água e por enxertos responsivos à temperatura (termorresponsivos), os quais apresentam uma temperatura crítica, a temperatura consoluta inferior (*lower critical solution temperature* – *LCST*) em água (De Las Heras Alarcón *et al.*, 2005; Dimitrov *et al.*, 2007; Cheaburu *et al.*, 2013). O copolímero é solúvel no meio aquoso a baixas temperaturas, mas, na medida em que se aumenta a temperatura próximo a sua *LCST*, as interações polímero-polímero entre os enxertos termorresponsivos

são favorecidas, ao mesmo tempo em que a precipitação é impedida ou dificultada pela cadeia principal hidrossolúvel (Dimitrov *et al.*, 2007). Em regime semi-diluído, as interações intermoleculares levam ao aumento da viscosidade da solução. Além disso, um fator que pode alterar a *LCST* de um polímero é a mudança de força iônica no meio, ou seja, a presença de sais pode diminuir ou aumentar a solubilidade do polímero na solução. Sendo assim, pode-se obter um sistema em que o polímero responda a estímulos de temperatura e força iônica, que são interessantes para o uso em reservatórios de petróleo.

Jeffamine<sup>®</sup> é o nome comercial de uma classe de polieteraminas termorresponsivas compostas por meros de óxido de etileno (OE) e óxido de propileno (OP) (PEOPPO), com um ou mais grupos amino na cadeia. A *LCST* da Jeffamine<sup>®</sup> é dependente da proporção entre os meros da cadeia, em que, quanto mais hidrofílica (mais meros de OE) maior é a *LCST*, e quanto mais hidrofóbica (mais meros de OP) menor é a temperatura de turvação do sistema. A presença do grupo  $-NH_2$  possibilita sua reação para obtenção de copolímeros enxertados termorresponsivos, como observado na reação entre os grupos carboxilato do poli(acrilato de sódio) e amino da Jeffamine<sup>®</sup> M-2070 (De Vos *et al.*, 1994), com o auxílio de agentes de condensação. Além disso, visando a aplicabilidade na indústria do petróleo, seria interessante a escolha de uma cadeia de PEOPPO com maior proporção de grupos hidrofílicos, para que a associação entre as cadeias enxertadas ocorra apenas nas elevadas temperaturas do reservatório.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar copolímeros responsivos à temperatura e à força iônica, por meio da inserção de cadeias de Jeffamine<sup>®</sup> M-1000 (PEOPPO) em uma cadeia principal de poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM), visando obter derivados de interesse em sistemas de recuperação aumentada de petróleo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

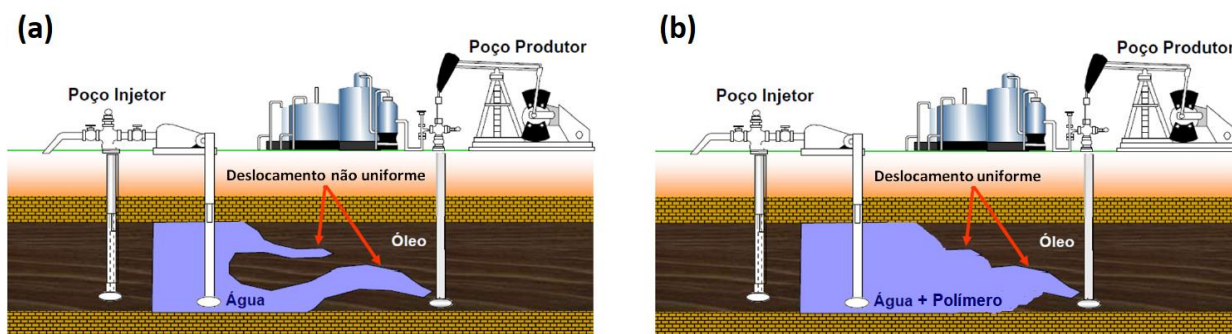
- Caracterizar estruturalmente a HPAM e PEOPPO;
- Sintetizar e caracterizar estruturalmente os copolímeros de HPAM-*g*-PEOPPO;
- Estudar as características associativas dos copolímeros por espectroscopia na região do ultravioleta-visível e medidas reológicas, buscando investigar a relação entre as condições de síntese/composição dos copolímeros com as propriedades das soluções poliméricas;
- Avaliar os copolímeros como possíveis sistemas de recuperação aumentada de petróleo.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 POLÍMEROS APLICADOS NA RECUPERAÇÃO AUMENTADA DE PETRÓLEO

Polímeros solúveis em água são largamente utilizados na indústria de petróleo em fluidos de perfuração como viscosificantes, redutores de filtrado, inibidores de inchamento de argila, assim como em operações de fraturamento ácido e hidráulico, e em recuperação aumentada de petróleo (Taylor e Nasr-El-Din, 1998; Seright, Seheult, *et al.*, 2009; Chen, Q. *et al.*, 2013; Lai *et al.*, 2013; Gou, Luo, Liu, Zhao, *et al.*, 2015). Particularmente, na recuperação aumentada de petróleo (*EOR* - do inglês *enhanced oil recovery*), o papel dos polímeros é aumentar a viscosidade da água injetada que irá deslocar o óleo do reservatório até o poço produtor (forma de pistão), promovendo uma maior eficiência de deslocamento e, assim, um aumento na taxa de produção. Isto ocorre como consequência da diminuição da mobilidade do fluido injetado, uma vez que o mesmo irá se difundir mais no meio poroso, aumentando a eficiência de varrido (Thomas, 2004). A Figura 1 ilustra o mecanismo de recuperação utilizando água e água com polímero.

**Figura 1** - Representação de recuperação aumentada de petróleo usando água (a), e água com polímero (b)



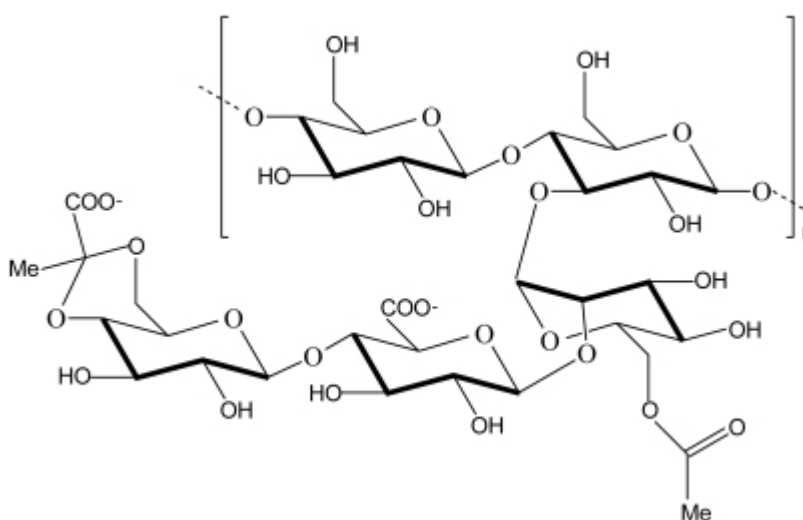
**Fonte:** Adaptado de [http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/17786/17786\\_2.PDF](http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/17786/17786_2.PDF)

O uso de polímeros hidrossolúveis para a recuperação aumentada têm atraído o interesse de pesquisadores (Guerrero *et al.*, 1985; Taylor e Nasr-El-Din, 1998; Maia *et al.*, 2009; Seright, Seheult, *et al.*, 2009; Wever *et al.*, 2011; Chen, Q. *et al.*, 2013; Lai *et al.*, 2013; Gou, Luo, Liu, Xia, *et al.*, 2015; Gou, Luo, Liu, Zhao, *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2018). Os polímeros mais utilizados em campo são a poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) e a goma xantana (GX) (Taylor e Nasr-El-Din, 1998). A goma xantana é um biopolímero de caráter aniônico, obtida a partir da fermentação de bactérias *Xanthomonas Campestris*. Sua



cadeia principal é constituída por unidades de (1-4)  $\beta$ -D-glucopiranosil, com uma substituição no C-3 por uma cadeia lateral de trissacarídeo carregada aniônicamente. A cadeia lateral é constituída por ácido D-glucurônico entre unidades de 2D-manose. Aproximadamente metade das unidades de D-manose terminais do trissacarídeo contém um resíduo de ácido pirúvico ligado através de ligação ceto, nas posições 4 e 6, cuja distribuição é desconhecida. A D-manose ligada à cadeia principal contém um grupo acetil na posição O-6. Os teores de piruvato e acetato são variáveis na cadeia principal, dependendo das cepas bacterianas e das condições de fermentação utilizadas na produção da goma. Em solução aquosa, a estrutura secundária do polissacarídeo sofre uma transição de conformação de hélice para novelo aleatório. Essa transição conformacional depende da temperatura, força iônica, natureza do eletrólito, pH e proporção dos grupos acetil e piruvato (Holzwarth, 1976; Paoletti *et al.*, 1983; Khouryieh *et al.*, 2007). A Figura 2 mostra uma representação da estrutura da goma xantana.

**Figura 2-** Representação estrutural da goma xantana



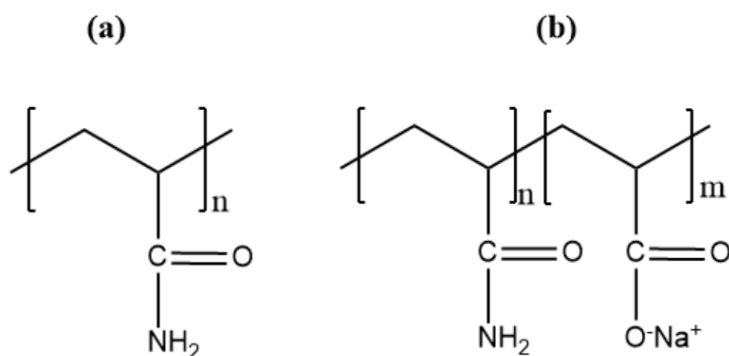
**Fonte:** (Hamman, 2010)

Devido a sua estrutura molecular rígida, as soluções de goma xantana em água salobra ou salgada possuem alta viscosidade, provocado pelo aumento das interações intermoleculares. Entretanto, acima de certa concentração salina, a goma xantana apresenta uma queda na viscosidade (Klucker e Schosseler, 1997). Essa estrutura rígida é responsável pela resistência mecânica que o polissacarídeo apresenta (Needham e Doe, 1987). Entretanto, por ser um polissacarídeo, a goma xantana é muito sensível à degradação biológica, por causa da quebra das ligações glicosídicas presentes em sua cadeia por bactérias encontradas no

reservatório, resultando numa perda de viscosidade (Klucker e Schosseler, 1997). Além disso, a goma xantana possui um elevado custo de obtenção.

A poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) é um polímero sintético, de cadeia flexível e hidrossolúvel, constituído por meros de acrilamida e acrilato de sódio. A HPAM pode ser obtida a partir de: (i) hidrólise básica em altas temperaturas da poliacrilamida (PAM), convertendo parte dos grupos amida em grupos carboxilato (Ma *et al.*, 2015); ou (ii) a partir da copolimerização da acrilamida com o ácido acrílico, seguida da neutralização do copolímero formado (Joachim e Rudolf, 1978). Devido a sua cadeia principal ser formada por ligações carbono-carbono, as poliacrilamidas são mais estáveis biologicamente em comparação aos polissacarídeos (Kulicke e Hörl, 1985). A Figura 3 mostra a representação estrutural da poliacrilamida e poliacrilamida parcialmente hidrolisada.

**Figura 3-** Representação estrutural da poliacrilamida (a) e poliacrilamida parcialmente hidrolisada (b)



**Fonte:** Autor, 2018

A presença de cargas na cadeia da HPAM promove repulsões eletrostáticas que fazem o volume hidrodinâmico da molécula aumentar em solução, provocando um aumento de viscosidade comparado a uma cadeia de PAM. Assim, quanto maior a densidade de cargas presentes na cadeia, maior vai ser a viscosidade que o polímero irá conferir quando solubilizado em água. Porém, por causa das cargas, a HPAM é sensível a altas salinidades e dureza (presença de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>). Devido à blindagem dos grupos iônicos, ocorre a redução da repulsão eletrostática e, consequentemente, do volume hidrodinâmico, por causa da contração da cadeia, chegando à separação de fases (Ikegami e Imai, 1962; Levitt e Pope, 2008; Seright, Campbell, *et al.*, 2009)

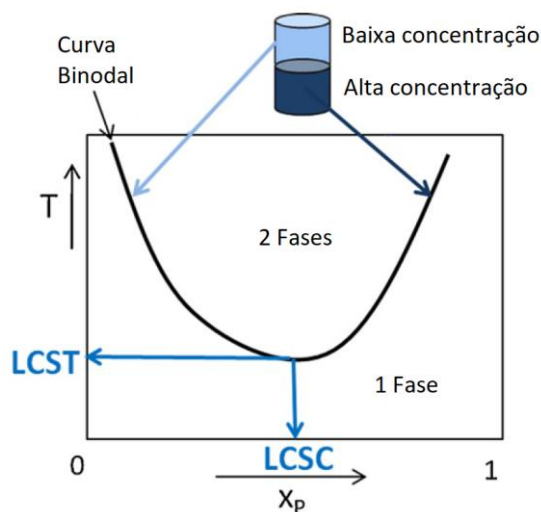
Um fator muito importante para levar em consideração na escolha do polímero a ser utilizado, é a temperatura do reservatório de petróleo. As temperaturas podem ultrapassar

facilmente 100 °C (Doe *et al.*, 1987), mas a maioria dos fluidos possuem como comportamento, a diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura (Giap, 2010). Sendo assim, para aplicações que requerem altas viscosidades sob altas temperaturas, como na recuperação de petróleo, é interessante o estudo de materiais que possam ter viscosidade baixa em temperatura ambiente, para facilitar o bombeio da solução de polímero para o interior do reservatório, e aumentar a viscosidade com o aumento na temperatura do reservatório, caráter termoviscosificante. Esses materiais podem ser obtidos a partir da combinação de polímeros hidrossolúveis com os chamados polímeros termorresponsivos. O fato de que o comportamento viscosificante desses polímeros também pode ser controlado pela presença de sais contribui para o interesse desses sistemas na recuperação aumentada de petróleo (De Vos *et al.*, 1994; Wang *et al.*, 2010; Chen, Q. *et al.*, 2013; Marques *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2018).

### 3.2 POLÍMEROS TERMORRESPONSIVOS

Polímeros termorresponsivos são aqueles que, com a mudança na temperatura do meio, respondem a esse estímulo mudando sua conformação de maneira reversível (Bokias *et al.*, 2001; De Las Heras Alarcón *et al.*, 2005; Dimitrov *et al.*, 2007; Bajpai *et al.*, 2008; Weber *et al.*, 2012). Polímeros que precipitam com o aumento na temperatura apresentam uma temperatura consoluta inferior (*LCST* - do inglês *lower critical solution temperature*), que é uma temperatura crítica. A *LCST* é definida como o ponto mínimo da curva de composição versus temperatura do diagrama de fases para um sistema polímero-solvente e a concentração no qual isso ocorre é a concentração consoluta inferior. A Figura 4 exemplifica esse diagrama (Weber *et al.*, 2012). Em meio aquoso, o polímero é solubilizado devido às interações polímero-solvente, e, à medida que se aumenta a temperatura, as interações polímero-solvente são quebradas devido ao aumento do movimento Browniano das moléculas, ao mesmo tempo em que as interações polímero-polímero são favorecidas (Dimitrov *et al.*, 2007). Assim, são formadas duas fases em equilíbrio, uma com uma concentração maior de polímero (precipitado) e uma com menor concentração de polímero (Weber *et al.*, 2012). Abaixo da *LCST* a solução é visualmente límpida, e acima da *LCST* a solução é turva (Maharjan *et al.*, 2008).

**Figura 4-** Diagrama de fases para o sistema polímero-solvente que apresenta LCST



**Fonte:** Adaptado de (Weber *et al.*, 2012)

Termodinamicamente, essa temperatura corresponde a uma região no diagrama de fases onde a contribuição entálpica das ligações de hidrogênio da água com a cadeia de polímero torna-se menor que o ganho entrópico do sistema como um todo. Sendo assim, a energia livre de dissolução, que é determinada pela Equação 1, muda de negativo (favorável) para positivo (desfavorável) quando a temperatura é aumentada (De Las Heras Alarcón *et al.*, 2005; Dimitrov *et al.*, 2007).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

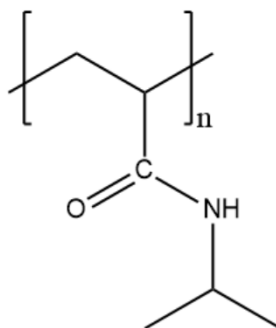
A temperatura de turvação (do inglês *cloud point temperature* – *CPT*), a temperatura no qual a solução turva, quando há a separação de fases macroscópica da solução polimérica. A *LCST* pode ser considerada como a menor *CPT* do sistema, correspondendo ao valor mínimo do diagrama de fases. A *CPT* pode ser determinada por equipamentos como UV-vis acoplados a banhos termostáticos (Osváth e Iván, 2017; Marques *et al.*, 2018) e até mesmo visualmente (Durand e Hourdet, 2000).

Poliacrilamidas *N*-alquilsubstituídas, tais como, poli(*N*-isopropilacrilamida) (Bokias *et al.*, 1998; Chourdakis *et al.*, 2004; Petit *et al.*, 2007; De Lima *et al.*, 2012; Do Nascimento Marques *et al.*, 2016), poli(2-carboxiisopropilacrilamida) (Yamamoto *et al.*, 2006), a poli(*N*-(*L*)-(1-hidroximetil)propilmetacrilamida) (Yuan *et al.*, 2013), a poli(*N*-acrilóil-*N*'-propilpiperazina) (Gil e Hudson, 2004), a poli(*N*-n-propilacrilamida), poli(*N,N*-bis(2-

metoxietil)acrilamida), poly(*N*-(3-metoxipropil)acrilamida) (Liu *et al.*, 2009), entre outras, exibem *LCST* em meio aquoso. Outros polímeros sintéticos como poli(vinilmetileter) (Dimitrov *et al.*, 2007), poli(vinilisobutilamida) (Gil e Hudson, 2004) e derivados de óxido de etileno e óxido de propileno (De Vos *et al.*, 1994; Hourdet *et al.*, 1997; Dulong *et al.*, 2012; Gupta *et al.*, 2015) também são polímeros termorresponsivos. Ainda, há também polímeros de origem natural que apresentam comportamento *LCST*, entre eles estão a metilcelulose e a hidroxipropilcelulose (Liu *et al.*, 2009).

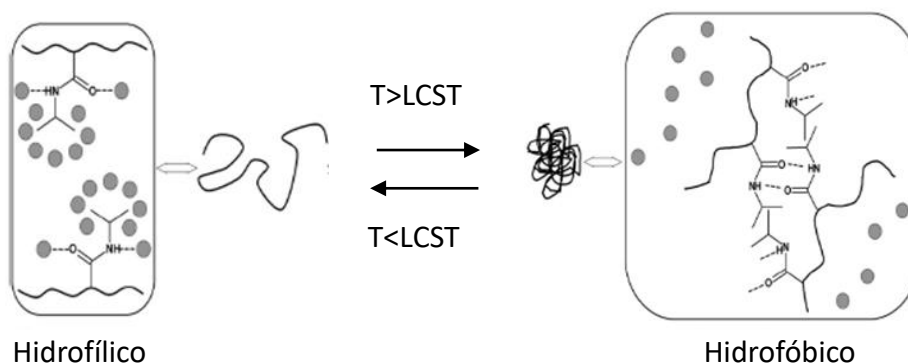
A poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPAM) (Figura 5) é um dos polímeros termorresponsivos mais estudados na literatura (Heskins e Guillet, 1968; Bokias *et al.*, 1998; Bokias *et al.*, 2001; Chourdakis *et al.*, 2004; Vasile *et al.*, 2004; Yohannes *et al.*, 2005; Gupta *et al.*, 2011; Lü *et al.*, 2011; De Lima *et al.*, 2012; Chen, J. J. *et al.*, 2013; Do Nascimento Marques *et al.*, 2013; Bastakoti *et al.*, 2015; Osypova *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2015; Do Nascimento Marques *et al.*, 2016) por apresentar uma *LCST* por volta de 32 °C, próxima da temperatura do corpo humano, o que é interessante para o uso de liberação controlada de fármacos (Lü *et al.*, 2011).

**Figura 5-** Estrutura química a PNIPAM



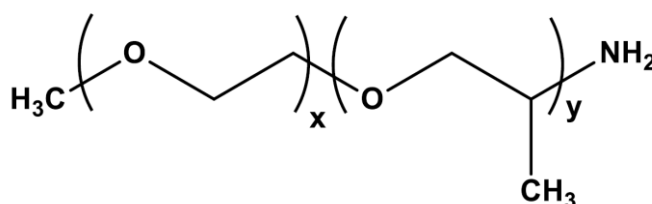
**Fonte:** Autor, 2018

A Figura 6 mostra como as cadeias de PNIPAM se comportam em função da temperatura. Abaixo da *LCST*, o polímero é solúvel em função das interações de hidrogênio feitas com a água, enquanto que acima da *LCST* as cadeias colapsam, pois com o aumento da temperatura as ligações de hidrogênio da água com os grupos amida (hidrofílicos) do polímero são enfraquecidas, enquanto que as interações entre grupos isopropil (hidrofóbicos), assim como as interações hidrofílicas polímero-polímero aumentam, gerando contração das cadeias (Bokias *et al.*, 2001; Petit *et al.*, 2007; Prabakaran e Mano, 2007; Shi *et al.*, 2007)

**Figura 6-** Representação da transição de fases da PNIPAM

**Fonte:** Adaptado de (Dimitrov *et al.*, 2007)

Derivados de óxido de etileno e óxido de propileno também vêm sendo estudados para diversas aplicações (De Vos *et al.*, 1994; Hourdet *et al.*, 1997; Atta *et al.*, 2011; Deyerle e Zhang, 2011), tais como recuperação aumentada de petróleo (Marques *et al.*, 2018), condutores para baterias (Aldalur *et al.*, 2017), emulsificantes (Atta *et al.*, 2011), floculantes para tratamento de água (Permyakova, 2008), entre outros. A Jeffamine<sup>®</sup>, em particular, é o nome comercial de copolímeros formados por meros de óxido de etileno (OE) e óxido de propileno (OP), funcionalizada com um ou mais grupos amina, fabricadas pela Hustman. A proporção entre OE e OP é quem determina a *LCST* desses polímeros, sendo que quanto mais hidrofílica maior a *LCST* (mais meros de OE), e quanto mais hidrofóbica menor será a *LCST* (mais meros de OP). A Figura 7 mostra a estrutura química de uma Jeffamine<sup>®</sup> da série M (possui apenas um grupo NH<sub>2</sub> ligado ao final da cadeia).

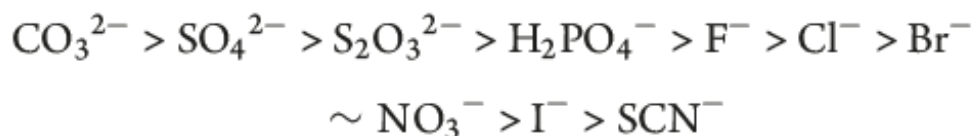
**Figura 7-** Representação geral da estrutura química de uma Jeffamine<sup>®</sup> série M

**Fonte:** (Marques, 2016)

Um fator que pode alterar a *LCST* de polímeros termorresponsivos é a presença de sais no meio em que se encontram. A habilidade de ânions em alterar a *LCST* pode ser relacionada à chamada série de Hofmeister, que foi introduzida pela primeira vez em 1888 por Franz Hofmeister, e que estudava a capacidade de íons precipitarem proteínas em solução. Ao longo

dos anos, têm surgido inúmeros fenômenos aquosos que seguem a série Hofmeister, como por exemplo a formação de micelas, atividade enzimática, cristalização de proteínas, interações proteína-proteína e comportamento de macromoléculas em solução (Deyerle e Zhang, 2011; Weber *et al.*, 2012). A ordem típica para a capacidade de ânions afetarem o comportamento físico de processos em meios aquosos é mostrado na Figura 8:

**Figura 8-** Ânions da série Hofmeister



**Fonte:** (Deyerle e Zhang, 2011)

Existem dois grupos distintos formando a série: (i) os ânions fortemente hidratados e (ii) os ânions fracamente hidratados. Os ânions fortemente hidratados, a esquerda da série, são chamados de cosmotrópicos, e tendem a diminuir a solubilidade de macromoléculas em solução, diminuindo a temperatura de *LCST*. Os ânions fracamente hidratados, a direita, são chamados de caotrópicos e tendem a aumentar a solubilidade de macromoléculas em solução. O cloreto é usualmente considerado o divisor dentro do grupo (Deyerle e Zhang, 2011).

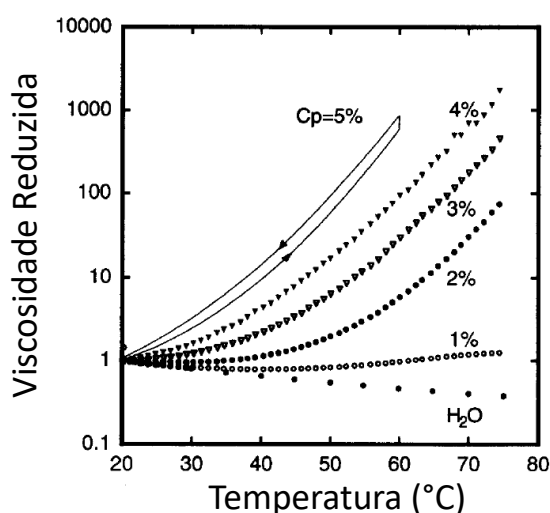
### 3.3 POLÍMEROS TERMOVISCOFICANTES

O comportamento termoviscosificante em meio aquoso tem sido mais observado em copolímeros enxertados (graftizados), nos quais a cadeia principal é um polímero hidrossolúvel e o enxerto é termorresponsivo (Cheaburu *et al.*, 2013). Alguns copolímeros têm sido preparados usando como cadeia principal um polímero natural, tais como carboximetilcelulose (Bokias *et al.*, 2001; Vasile *et al.*, 2003; Karakasyan *et al.*, 2008; Do Nascimento Marques *et al.*, 2016; Marques *et al.*, 2018), goma guar (Gupta *et al.*, 2011; Gupta *et al.*, 2015), goma xantana (Bajpai *et al.*, 2011), quitosana (Seetapan *et al.*, 2006; Prabakaran e Mano, 2007; Recillas *et al.*, 2009; Do Nascimento Marques *et al.*, 2013), pululana (Dulong *et al.*, 2012), dextrana (Karakasyan *et al.*, 2008; Patrizi *et al.*, 2009), entre outros. Outros artigos tem utilizado polímeros sintéticos, como o poli(ácido acrílico) (Durand

e Hourdet, 1999) e poli(acrilamida parcialmente hidrolisada (De Vos *et al.*, 1994; Bromberg, 1998). Um dos enxertos mais estudados é a poli(*N*-isopropilacrilamida) (Bokias *et al.*, 2001; De Las Heras Alarcón *et al.*, 2005; Dimitrov *et al.*, 2007; Maharjan *et al.*, 2008; Do Nascimento Marques *et al.*, 2016). Há ainda enxertos derivados de poli(óxido de etileno)/poli(óxido de propileno) (De Vos *et al.*, 1994; Hourdet *et al.*, 1997; Dulong *et al.*, 2012; Gupta *et al.*, 2015; Marques *et al.*, 2018).

Hourdet e colaboradores (1994) sintetizaram copolímeros enxertados baseados em poli(ácido acrílico) (PAA) e poli(óxido de etileno) (PEO). A síntese foi realizada através da reação da amina terminal presente no poli(óxido de etileno) com os grupos carboxílicos dos meros do poli(ácido acrílico), em solvente aprótico (*N*-metil-2-pirrolidona), com o auxílio de um agente de acoplamento, a *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida, a 60°C, durante 24 horas. As propriedades termoviscosificantes foram avaliadas em um reômetro com sensor do tipo cone/placa, em diferentes temperaturas. Observou-se que o valor da viscosidade é influenciado por parâmetros como: concentração da solução polimérica, temperatura, grau de enxertia e força iônica do meio. A Figura 9 mostra a variação da viscosidade reduzida em função da temperatura a diferentes concentrações de polímero, onde pode-se perceber que quanto maior a temperatura e maior a concentração do polímero na solução, maior será a viscosidade reduzida (Hourdet *et al.*, 1994).

**Figura 9-** Variação da viscosidade reduzida em função da temperatura para o copolímero PAA-*g*-PEO, em água e em 18% de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em diferentes concentrações de polímero. Tensão de cisalhamento = 10 N.m<sup>-2</sup>



Fonte: (Hourdet *et al.*, 1994)

Ainda no mesmo ano, De Vos e colaboradores (1994) sintetizaram copolímeros baseados em poli(óxido de etileno-*co*-óxido de propileno), nomeados Jeffamine® M-600



(OE/OP = 1/9) e M-2070 (OE/OP = 31/10), enxertados em uma cadeia principal de poli(acrilamida parcialmente hidrolisada). A síntese foi realizada em meio aquoso, utilizando como agentes de acoplamento o hidrocloreto de 1-(3-(dimetilamino)propil)-3-etilcarbodiimida (EDC) e *N*-hidroxisuccinimida (NHS). As propriedades reológicas das soluções aquosas foram medidas em um reômetro com sensor do tipo cone placa em meio salino (0,5 mol/L de  $K_2CO_3$ ). As medidas foram feitas em função da temperatura e foi observado que a viscosidade chegou a valores entre 10-20 mPa.s em temperaturas que variaram de 20 a 70 °C, e que quando a temperatura chegou a 85 °C, a viscosidade atingiu cerca de 15 Pa.s, com uma concentração polimérica de 6,67 g.L<sup>-1</sup>, em solução aquosa de 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de  $K_2CO_3$  e taxa de cisalhamento de 0,3 s<sup>-1</sup>. Este comportamento pode ser explicado pela associação entre as cadeias laterais de poli(éteres), formando uma rede reversível (De Vos *et al.*, 1994).

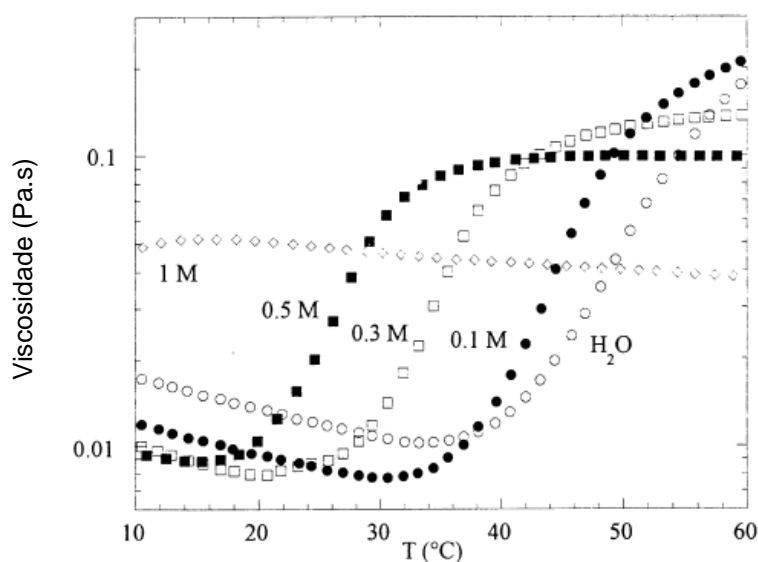
L'alloret e colaboradores (1995) sintetizaram, por via radicalar, uma cadeia principal baseada em 2-acrilamida-2-metilpropanosulfonato de sódio (AMPS) e ácido acrílico (AA), na qual, em seguida, foi feita a enxertia de poli(óxido de etileno) (PEO), através do uso de EDC. As propriedades termorresponsivas foram estudadas a partir de soluções no regime diluído e semi-diluído, onde foram variados o grau de enxertia, a concentração de polímero e a salinidade do meio. As medidas reológicas foram feitas em um reômetro com sensor do tipo cone placa, que evidenciaram que o material possui comportamento pseudoplástico e termoviscosificante, sendo que, quanto maior a quantidade de  $K_2CO_3$ , menor a temperatura de associação e quanto maior a porcentagem de enxertia, maior a viscosidade intrínseca (L'alloret *et al.*, 1995).

Durante a síntese de polímeros, pequenas mudanças nas condições reacionais podem mudar significativamente as propriedades dos produtos obtidos. Assim, Durand e Hourdet (1999) sintetizaram, através do uso do agente de condensação diciclohexilcarbodiimida, copolímeros de poli(ácido acrílico) enxertados com poli(*N*-isopropilacrilamida), de diferentes massas molares. Os autores puderam controlar a massa molar da PNIPAM por meio da utilização de diferentes proporções dos iniciadores, persulfato de potássio (KPS) e hidrocloreto de 2-aminoetanotiol (AET.HCl). Foi observado que quanto maior a quantidade de AET.HCl, menor é a massa molar do polímero, pois o AET.HCl é um ótimo agente de transferência de cadeia, impedindo que o polímero cresça muito durante a reação, além de conferir uma terminação amino (-NH<sub>2</sub>) que serve para modificação química do poli(ácido acrílico). Os copolímeros resultantes possuíram cadeias de enxertos de diferentes tamanhos, onde o comportamento termoviscosificante foi dependente do tamanho da PNIPAM enxertada. Quanto maior o tamanho do enxerto, maior foi a capacidade de aumento da

viscosidade com o aquecimento. Isso pode ser explicado pelo fato que quanto maiores os enxertos, maior é o caráter hidrofóbico, conseguindo assim, fazer mais interações intermoleculares, aumentando o volume hidrodinâmico e resultando em um incremento da viscosidade (Durand e Hourdet, 1999).

Além dos parâmetros de reação, fatores externos podem influenciar nas propriedades finais do material. Tendo em vista tais mudanças, Durand e Hourdet (2000) realizaram um estudo sobre a influência da adição de co-solutos em soluções de copolímeros termorresponsivos baseados em poli(*N*-isopropilacrilamida) enxertada em poli(ácido acrílico), sintetizados no artigo descrito anteriormente (Durand e Hourdet, 1999). Os testes foram feitos em meio aquoso, onde foram adicionados sais, espécies neutras e surfactante aniônico. A adição dessas espécies induziu importantes mudanças no comportamento termoresponsivo. A Figura 10 mostra o efeito da adição de  $K_2CO_3$  na viscosidade do polímero. Percebe-se que quanto maior a concentração de sal presente no meio, menor é a temperatura de associação do polímero. Isso ocorre porque o  $K_2CO_3$  torna a água um péssimo solvente para as cadeias de PNIPAM, favorecendo as associações a uma temperatura mais baixa se comparada a água pura (Durand e Hourdet, 2000).

**Figura 10-** Variação da viscosidade de PAA-*g*-PNIPAM em função da temperatura para diferentes concentrações de  $K_2CO_3$ . Taxa de aquecimento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , taxa de cisalhamento de  $100\text{ s}^{-1}$  e concentração de polímero de  $30\text{ g/L}$

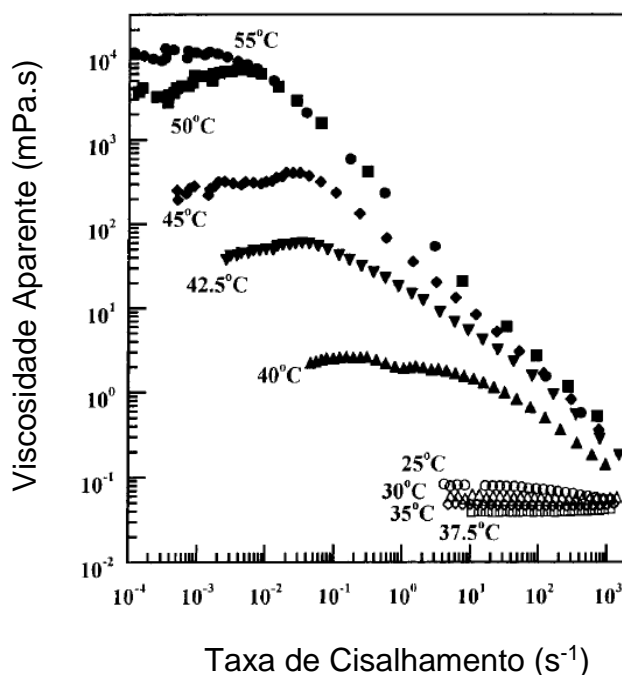


**Fonte:** (Durand e Hourdet, 2000)

Bokias e colaboradores (2001) sintetizaram copolímeros de carboximetilcelulose enxertada com poli(*N*-isopropilacrilamida), utilizando os agentes de acoplamento EDC e

NHS. O comportamento termoviscosificante foi estudado a partir de medidas reológicas. A Figura 11 mostra a variação da viscosidade do copolímero em água destilada, a diferentes temperaturas, a uma concentração polimérica de 50 g/L, em função da taxa de cisalhamento. Foi observado que, em altas temperaturas ( $> 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), as soluções poliméricas apresentam viscosidade bem mais elevada do que em temperaturas mais baixas. Isso pode ser explicado pela associação entre os grupos hidrofóbicos da PNIPAM acima da *LCST* do copolímero, aumentando o volume hidrodinâmico da macromolécula, mas sem ocorrer precipitação do copolímero, devido à cadeia rígida da CMC impedir que tal fenômeno ocorra (Bokias *et al.*, 2001).

**Figura 11-** Viscosidade em função da temperatura para CMC-g- PNIPAM, em água destilada, a uma concentração de polímero de 50 g/L



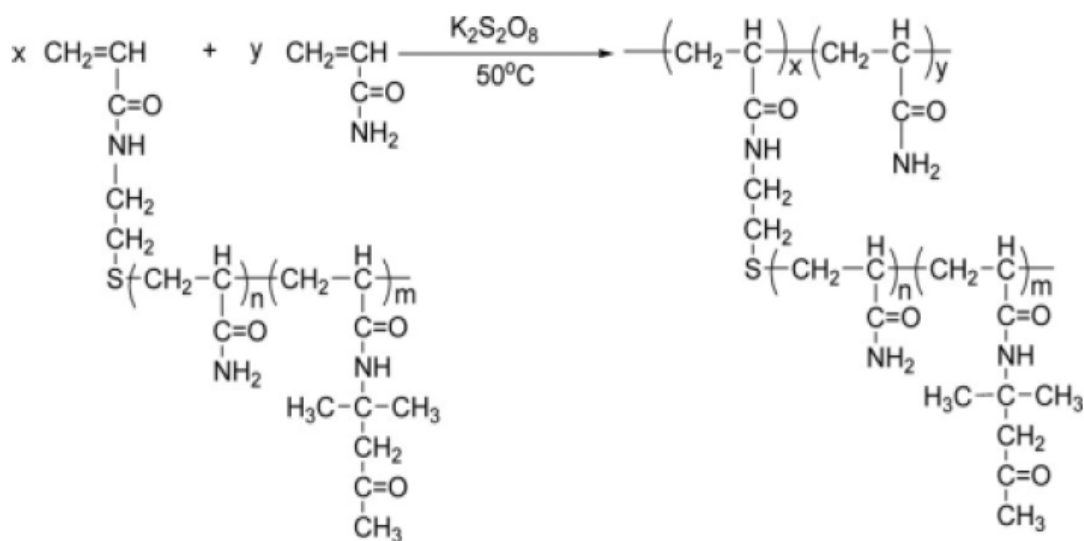
**Fonte:** (Bokias *et al.*, 2001)

Karakasyan e colaboradores (2008) sintetizaram três diferentes copolímeros enxertados, mudando apenas a cadeia principal, visando produtos com aplicabilidade na área biomédica. Jeffamine<sup>®</sup> M-2005 (OE/OP = 06/29) foi enxertada em carboximetilcelulose, alginato e dextrana carboxilada, utilizando o par EDC/NHS como agentes de acoplamento. A síntese foi realizada em água gelada, por volta de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para evitar a precipitação da Jeffamine<sup>®</sup> M-2005 (*LCST*  $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Foi investigado o efeito do grau de enxertia, tamanho da cadeia principal, concentração de polímero e força iônica no comportamento

termorresponsivo, sendo que o grau de enxertia é o parâmetro que mais influenciou na viscosidade das soluções poliméricas (Karakasyan *et al.*, 2008).

Wang e colaboradores sintetizaram um copolímero termorresponsivo por copolimerização via radicais livres da acrilamida com um macromonômero derivado da acrilamida. As propriedades reológicas foram estudadas em água e em água com diferentes concentrações de KCl, comparando o comportamento do copolímero com o de uma poliacrilamida. A capacidade termoviscosificante do copolímero foi claramente evidenciada acima de 0,5% de sal, com a diminuição na temperatura de associação com o aumento da concentração de sal. Já a poliacrilamida apenas mostrou um comportamento habitual de muitos fluidos, a diminuição da viscosidade com o aquecimento. A Figura 12 mostra o esquema de reação do copolímero, bem como a estrutura do macromonômero (Wang *et al.*, 2010).

**Figura 12-** Representação da reação de copolimerização do material

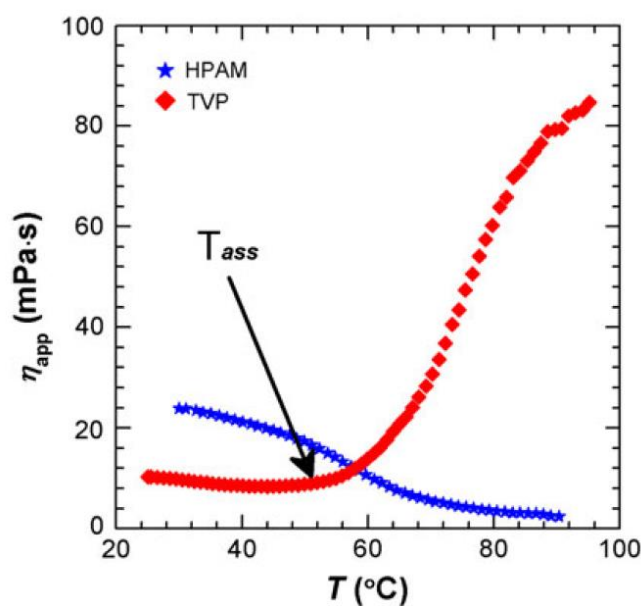


**Fonte:** (Wang *et al.*, 2010)

Existem poucos trabalhos publicados que utilizem copolímeros termorresponsivos na recuperação aumentada de petróleo (Chen, Q. *et al.*, 2013; Gong *et al.*, 2014; Sultan Kedir *et al.*, 2014; Kamal *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2017; Sarsenbekuly *et al.*, 2017). Chen e colaboradores (2013) fizeram um estudo comparativo entre o copolímero termorresponsivo (TVP) sintetizado como descrito anteriormente (Wang *et al.*, 2010) e a poliacrilamida parcialmente hidrolisada, que é o polímero mais usado na indústria do petróleo para recuperação do óleo. Estudos reológicos de ambos os materiais foram realizados, bem como o teste de injeção em plugs que simulam o reservatório. A Figura 13 mostra curvas de

viscosidade em função da temperatura para ambos os polímeros, com concentração de 0,2 % em massa, concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  de  $873 \text{ mg.L}^{-1}$  e taxa de cisalhamento de  $10 \text{ s}^{-1}$ . O TVP inicialmente apresentou uma viscosidade menor que a HPAM em temperaturas mais baixas (por volta de 20-45 °C), mas, com o aquecimento (por volta de 45 °C), a viscosidade da HPAM diminuiu (comportamento habitual), enquanto que a viscosidade do TVP aumentou devido às associações feitas em decorrência do aumento da temperatura. O teste de recuperação do petróleo mostrou que o TVP conseguiu recuperar 13,5 % de óleo retido, enquanto que a HPAM recuperou apenas 2,1 %. Isso foi atribuído a uma melhora da taxa de mobilidade do fluido injetado, aumentando a eficiência do varrido no reservatório, em função do aumento de viscosidade do TVP com o aquecimento (Chen, Q. *et al.*, 2013).

**Figura 13-** Curvas de viscosidade em função da temperatura para o TVP e HPAM

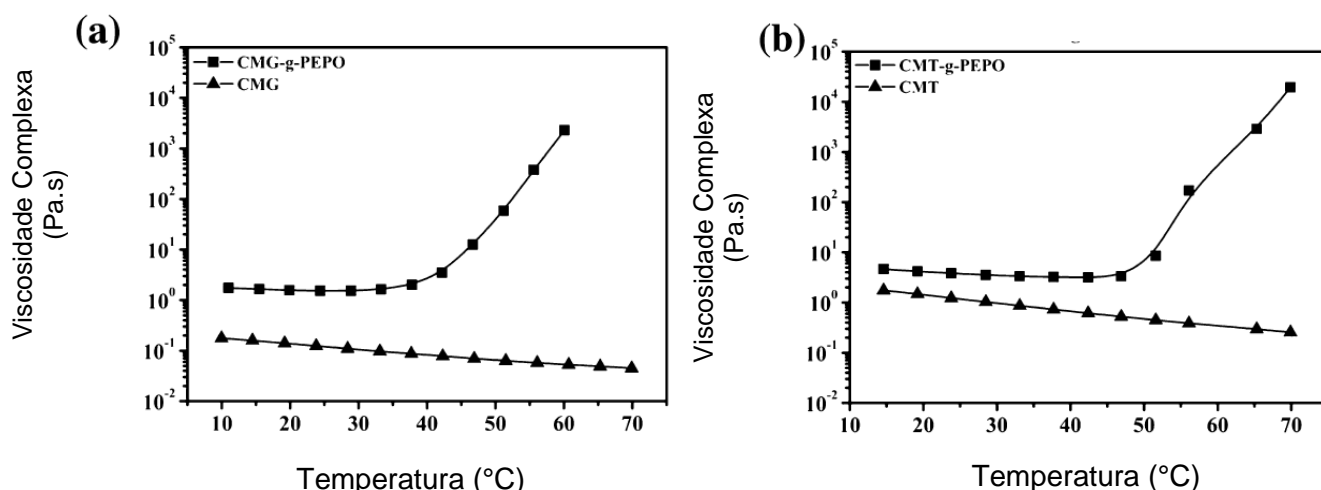


Fonte: (Chen, Q. *et al.*, 2013)

Gupta e colaboradores (2015) sintetizaram copolímeros termorresponsivos, onde foram enxertadas cadeias de Jeffamine® M-2005 (OE/OP = 06/29) sobre os polissacarídeos carboximetilguar (CMG-g-PEPO) e carboximetiltamarindo (CMT-g-PEPO), utilizando EDC e NHS como agentes de acoplamento em meio aquoso. As propriedades reológicas foram medidas em um reômetro com sensores do tipo cone-placa para amostras muito viscosas e cilindros coaxiais para as soluções menos viscosas. A Figura 14 exibe as curvas de viscosidade complexa em função da temperatura para (a) CMG-g-PEPO e CMG em água deionizada com concentração de polímero de 1 % em massa, e (b) CMT-g-PEPO e CMT em

água deionizada com concentração de polímero de 3 % em massa. A viscosidade para ambos os materiais precursores (CMG e CMT) diminuiu com o aquecimento, enquanto que para os copolímeros houve um aumento pronunciado na viscosidade após 40 °C (CMG-g-PEPO) e 50 °C (CMT-g-PEPO), resultado das associações entre os enxertos (Gupta *et al.*, 2015).

**Figura 14-** Curvas de viscosidade em função da temperatura para (a) CMG-g-PEPO e CMG em água e  $C_p = 1$  % em massa, e (b) CMT-g-PEPO e CMT em água com  $C_p = 3$  % em massa

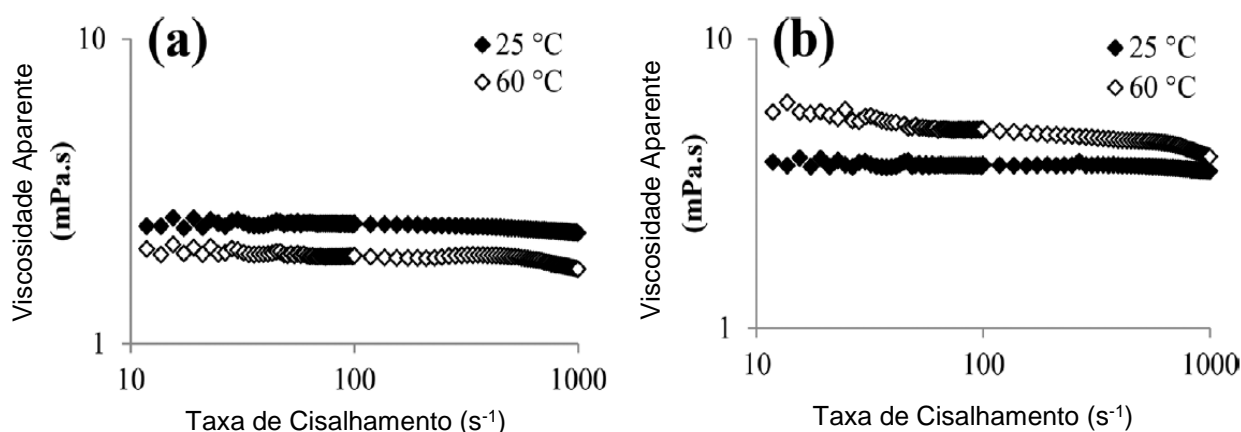


Fonte: (Gupta *et al.*, 2015)

Recentemente em nosso grupo de pesquisa (2016), foram sintetizados copolímeros de PNIPAM enxertada em CMC. Inicialmente a PNIPAM foi sintetizada via radicais livre pelo par redox KPS/AET em uma câmara de atmosfera inerte, com o intuito de funcionalizar a ponta da cadeia do polímero com um grupo  $-NH_2$ , para possibilitar a reação de acoplamento com a CMC. Os copolímeros foram sintetizados utilizando o par EDC/NHS, variando o tamanho das cadeias de PNIPAM. O comportamento associativo foi investigado através de reologia, variando temperatura e concentração de polímero, onde foram utilizadas concentrações muito baixas se comparados a outros trabalhos encontrados na literatura. A Figura 15 mostra as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o copolímero CMC-g-PNIPAM em água deionizada a 25 e 60 °C com concentração de polímero de (a) 3 g.L<sup>-1</sup> e (b) 7 g.L<sup>-1</sup>. A viscosidade a 7 g.L<sup>-1</sup> é superior a viscosidade a 3 g.L<sup>-1</sup> em ambas as temperaturas, por causa da maior quantidade de macromoléculas no meio aquoso. No entanto, na concentração mais baixa, a viscosidade aparente diminuiu quando a temperatura foi aumentada, enquanto o comportamento termoviscosificante foi observado na concentração mais alta. Isso indica que a 3 g.L<sup>-1</sup>, as associações intramoleculares dos

domínios hidrofóbicos prevalecem sobre as interações intermoleculares quando a temperatura é elevada acima de sua LCST, o polímero contraiu diminuindo seu volume hidrodinâmico, consequentemente reduzindo a viscosidade. Ao mesmo tempo, a  $7 \text{ g.L}^{-1}$ , as associações intermoleculares prevaleceram, levando a um aumento da viscosidade quando a temperatura foi aumentada de 25 a  $60^\circ\text{C}$  (Do Nascimento Marques *et al.*, 2016).

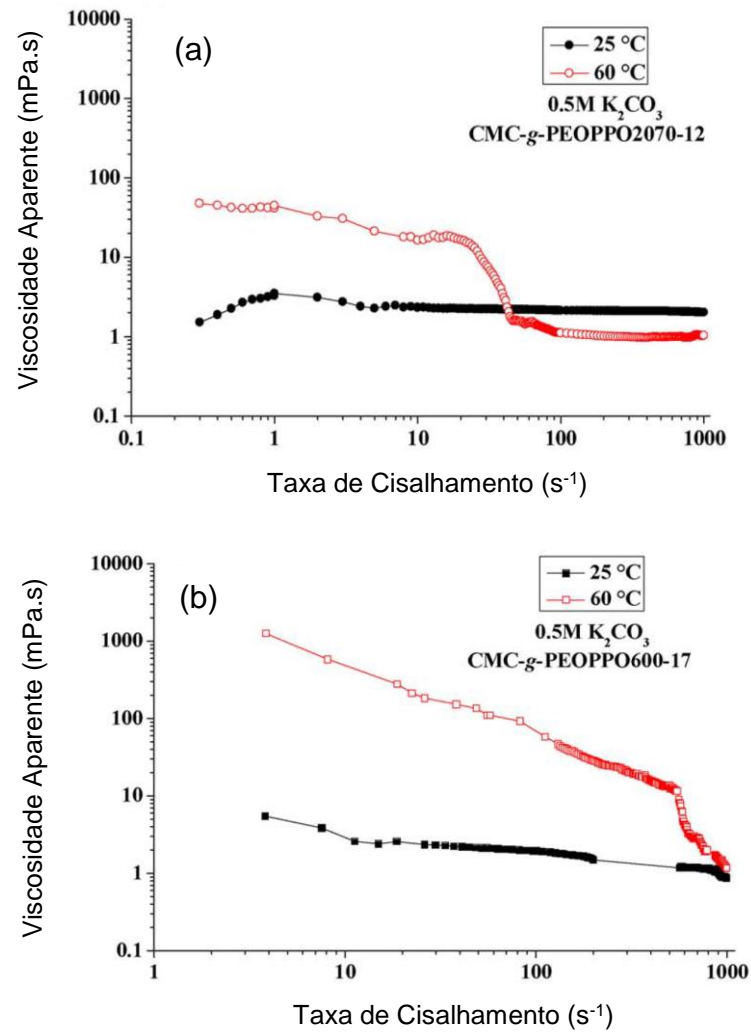
**Figura 15-** Curvas de viscosidade para CMC-g-PNIPAM em água deionizada a 25 e  $60^\circ\text{C}$ , com concentração de polímero de  $3 \text{ g.L}^{-1}$  (a) e  $7 \text{ g.L}^{-1}$  (b)



Fonte: (Do Nascimento Marques *et al.*, 2016)

Até o momento, a publicação mais recente a respeito do comportamento termorresponsivo de copolímeros enxertados foi feita por nosso grupo de pesquisa (2018), onde foram enxertadas cadeias de Jeffamine<sup>®</sup> M-600 (EO/OP = 01/09) e M-2070 (EO/OP = 31/10) em uma cadeia principal de carboximetilcelulose, utilizado o par EDC/NHS como agentes de acoplamento. Foram feitas medidas reológicas e de espalhamento de luz dinâmico, que mostraram comportamento termoviscosificante dos copolímeros apenas na presença de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . A Figura 16 mostra as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para CMC-g-PEOPPO2070 (a) e CMC-g-PEOPPO600 (b) em  $\text{K}_2\text{CO}_3$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , 25 e  $60^\circ\text{C}$  e com uma concentração de polímero de  $5 \text{ g.L}^{-1}$ . Pode-se notar que os copolímeros apresentaram comportamento termoviscosificante em presença de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , devido ao íon  $\text{CO}_3^{2-}$  ter a capacidade de diminuir as interações polímero-solvente, gerando um aumento nas interações intermoleculares, que irão aumentar a viscosidade com o aquecimento. Isso é interessante para a aplicação em EOR, onde é necessário que o polímero consiga conferir altas viscosidades em meios com força iônica elevada (Marques *et al.*, 2018).

**Figura 16-** Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para CMC-*g*-PEOPPO2070 (a) e CMC-*g*-PEOPPO600 (b) em  $\text{K}_2\text{CO}_3$  0,5 mol.L<sup>-1</sup>, 25 e 60 °C e com uma concentração de polímero de 5 g.L<sup>-1</sup>.



Fonte: (Marques *et al.*, 2018)



## 4 METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAIS

Poliacrilamida parcialmente hidrolisada foi gentilmente doada pela SNF Floerger, com código AN 910 PG2, grau de hidrólise de 14% e  $M_v = 3,3 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ , conforme fornecido pelo fabricante. Jeffamine® M-1000 (PEOPPO) foi gentilmente doada pela Huntsman. Sua massa molar é de  $1130 \text{ g.mol}^{-1}$ , composta por 19 meros de óxido de etileno (OE), 3 meros de óxido de propileno (OP) e um grupo amino terminal, conforme indicado pelo fabricante.

Os agentes de acoplamento 1-(3-(dimetilamino)propil)-3-etil-carbodiimida (EDC) e *N*-hidroxisuccinimida (NHS) foram adquiridos da Sigma Aldrich. Cloreto de sódio (NaCl) e carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) foram obtidos da Synth, ácido clorídrico (HCl) foi fornecido pela Cromoline e água deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) foi obtida da Cambridge Isotope Laboratories. Todos os materiais foram utilizados sem purificação prévia.

### 4.2 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS

1 g de HPAM foi dissolvida em 250 mL de água destilada, através de agitação magnética por 24 horas. A PEOPPO foi dissolvida em 100 mL de água destilada durante 30 minutos e, em seguida, adicionada ao sistema. Deixou-se os polímeros homogeneizando durante 40 minutos e, em seguida, corrigiu-se o pH para 5, usando uma solução de HCl  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Logo após, adicionou-se o NHS, esperou-se cerca de 15 minutos e adicionou-se o EDC. A síntese prosseguiu por 24 horas à temperatura ambiente (aproximadamente  $25^\circ\text{C}$ ). As sínteses foram feitas seguido as proporções (Marques *et al.*, 2018) da Tabela 1.

**Tabela 1-** Razão molar entre os reagentes utilizados nas sínteses dos copolímeros

Código	HPAM	PEOPPO	Agentes de Acoplamento	
	[COO-]	[-NH <sub>2</sub> ]	[EDC]	[NHS]
<b>HPAM-g-PEOPPO1</b>	1	1	4	2
<b>HPAM-g-PEOPPO2</b>	1	2	4	2

Fonte: Autor (2018)

Inicialmente, o produto foi purificado por diálise (com poro de corte de 12000 Da) em solução de NaCl  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ , para blindar as interações eletrostáticas entre a HPAM e o

subproduto (Hourdet, L'allore e Audebert, 1997), com 5 trocas de solução salina. Em seguida, a diálise foi feita em água deionizada até que a condutividade chegasse próximo a condutividade da água destilada (aproximadamente  $15 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Por fim, o produto foi liofilizado.

#### 4.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier da Shimadzu, modelo IRAffinity – 1, acoplado a um módulo HATR MIRacle com prisma de ZnSe da PIKE technologies. As amostras foram analisadas na faixa de  $650$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio foram obtidos em um espectrômetro Bruker Biospin de  $600 \text{ MHz}$ . Os espectros foram tratados no programa ACD/NMR Processor Academic Edition.

A massa molar da Jeffamine<sup>®</sup> M-1000 (PEOPPO) foi determinada através da integração dos picos obtidos nos espectros de RMN  $^1\text{H}$ , a  $25^\circ\text{C}$ , utilizando  $\text{D}_2\text{O}$  como solvente.

A determinação da porcentagem de enxertia das cadeias de PEOPPO na HPAM foi determinada a partir dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos copolímeros, a  $25^\circ\text{C}$ , utilizando uma solução de  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl}$   $15\%$  (m/v). O valor foi obtido com base na integração dos picos de hidrogênio dos grupos  $\text{CH}_2$  da HPAM e dos grupos  $\text{CH}_3$  pertencentes aos meros de óxido de propileno da PEOPPO, utilizando a seguinte equação (Equação 2) (Atta *et al.*, 2011):

$$\frac{I_{\text{CH}_2}}{3I_{\text{CH}_3}} \times 100\% \quad (2)$$

Em que:  $I_{\text{CH}_2}$  se refere ao valor da integral dos grupos  $\text{CH}_2$  dos meros da HPAM e  $I_{\text{CH}_3}$  se refere ao valor da integral dos grupos  $\text{CH}_3$  dos meros de óxido de propileno da Jeffamine<sup>®</sup>.

#### 4.5 TERMOGRAVIMETRIA

As medidas de análise térmica foram realizadas em um analisador termogravimétrico e calorimétrico simultâneo da TA Instruments, modelo SDTQ600. Foram obtidas curvas de termogravimetria e termogravimetria diferencial. As amostras foram aquecidas de 30 até 700 °C, a uma razão de aquecimento de 10 °C/min, sob uma atmosfera de nitrogênio com vazão de 30 mL/min, em cadinho de alumina.

#### 4.6 PREPARO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

Para as soluções poliméricas em água destilada, o polímero foi adicionado lentamente ao solvente, e a mistura resultante foi mantida sob agitação magnética constante, a temperatura ambiente, por, no mínimo, 24 horas, para garantir a completa solubilização das macromoléculas.

Para as soluções salinas, o polímero foi primeiramente adicionado à água destilada, conforme procedimento descrito no parágrafo anterior. Em seguida, foi adicionada solução de  $K_2CO_3$  em concentração suficiente para alcançar a salinidade desejada, deixando sob agitação magnética por mais 24 horas. As concentrações de  $K_2CO_3$  utilizadas e suas respectivas forças iônicas estão apresentadas na tabela (Tabela 2) a seguir:

**Tabela 2-** Composição e força iônica das soluções salinas utilizadas para concentração de 8 g.L<sup>-1</sup> de polímero

Meio aquoso	Sal	Concentração (g.L <sup>-1</sup> )	Concentração (mol.L <sup>-1</sup> )	Força iônica (mol.L <sup>-1</sup> )
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,25 M</b>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	172,76	1,25	3,75
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,5 M</b>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	207,31	1,50	4,5

**Fonte:** Autor, 2018

A força iônica das soluções salinas foi calculada a partir da seguinte expressão (Equação 3):

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 \quad (3)$$

Em que I é a força iônica da solução,  $C_i$  é a concentração molar do íon i (mol.L<sup>-1</sup>) e  $Z_i$  é o número da carga do íon i.

#### 4.7 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

A temperatura de turvação ( $T_{cp}$ ) a uma concentração de polímero de  $8 \text{ g.L}^{-1}$  em meios aquosos de diferentes salinidades foi determinada em um espectrofotômetro UV-vis da Varian (Cary 50 Bio), equipado com um Single Cell Peltier da Varian, operando a 600 nm.

#### 4.8 MEDIDAS REOLÓGICAS

As medidas reológicas das soluções poliméricas foram realizadas em um reômetro Haake Mars da Thermo, com sensor do tipo cilindros coaxiais modelo DG41Ti e um controlador de temperatura, do tipo DC50, acoplado ao equipamento. As medidas foram feitas com uma concentração de polímero de  $8 \text{ g.L}^{-1}$  e variando: (i) taxa de cisalhamento de 0,1 a  $1000 \text{ s}^{-1}$ , (ii) temperatura de 25, 60, 70 e  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e (iii) em água destilada, 1,25 e  $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

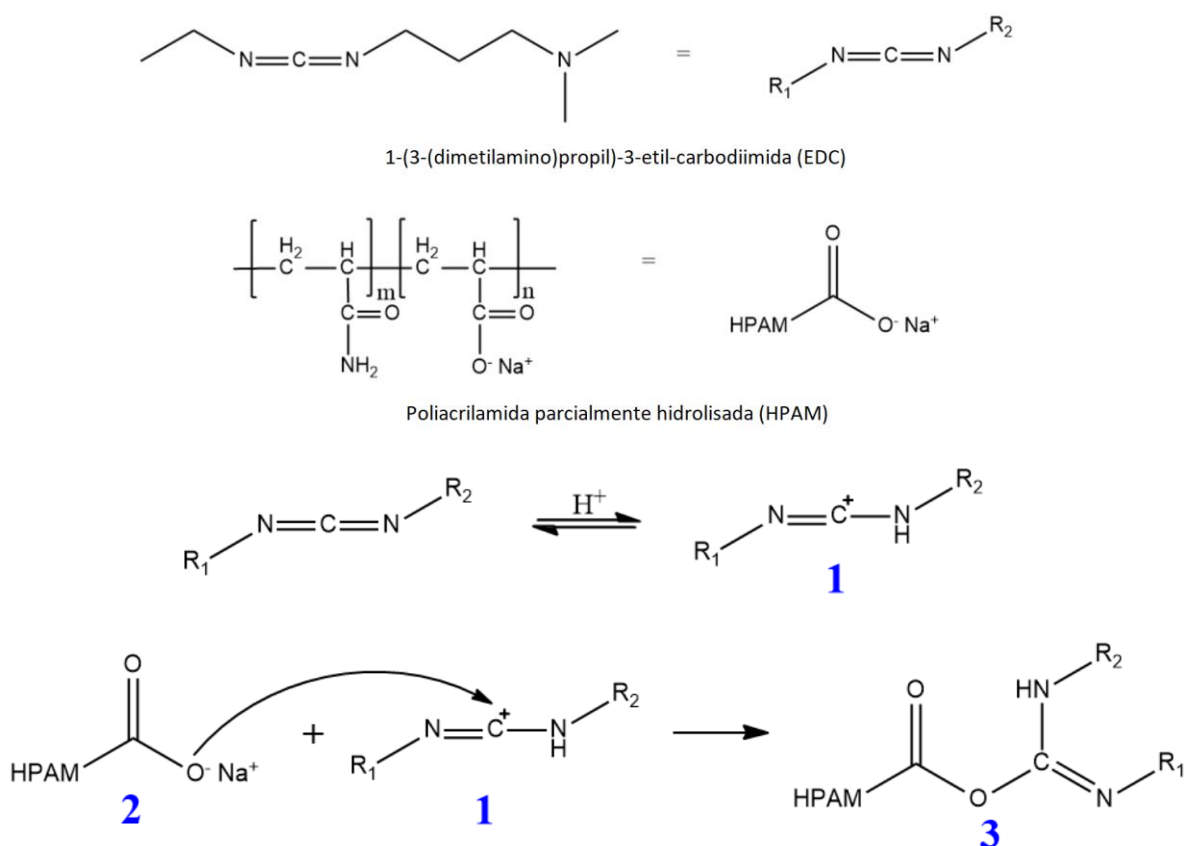
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS

As carbodiimidas são largamente utilizadas na produção de peptídeos através da reação de acoplamento entre um grupo carboxilato ou ácido carboxílico e aminas. A 1-(3-(dimetilamino)propil)-3-etil-carbodiimida é solúvel em água, apresenta baixa toxicidade, sua utilização é em temperatura ambiente e precisa de uma faixa de pH 4 – 5, o pH ácido é necessário para que ocorra a formação do carbocátion e da *O*-acilisouréia (Nakajima e Ikada, 1995; Karakasyan *et al.*, 2008; Mojarradi, 2010; D'este *et al.*, 2014; Gupta *et al.*, 2015; Yan *et al.*, 2015; Marques *et al.*, 2018).

A primeira etapa do mecanismo é a protonação da carbodiimida, EDC, gerando um carbocátion (1). Na presença do carboxilato (2), o carbocátion é atacado pelo carboxilato presente na HPAM formando uma *O*-acilisouréia (3) (Nakajima e Ikada, 1995). A Figura 17 mostra como esses processos ocorrem.

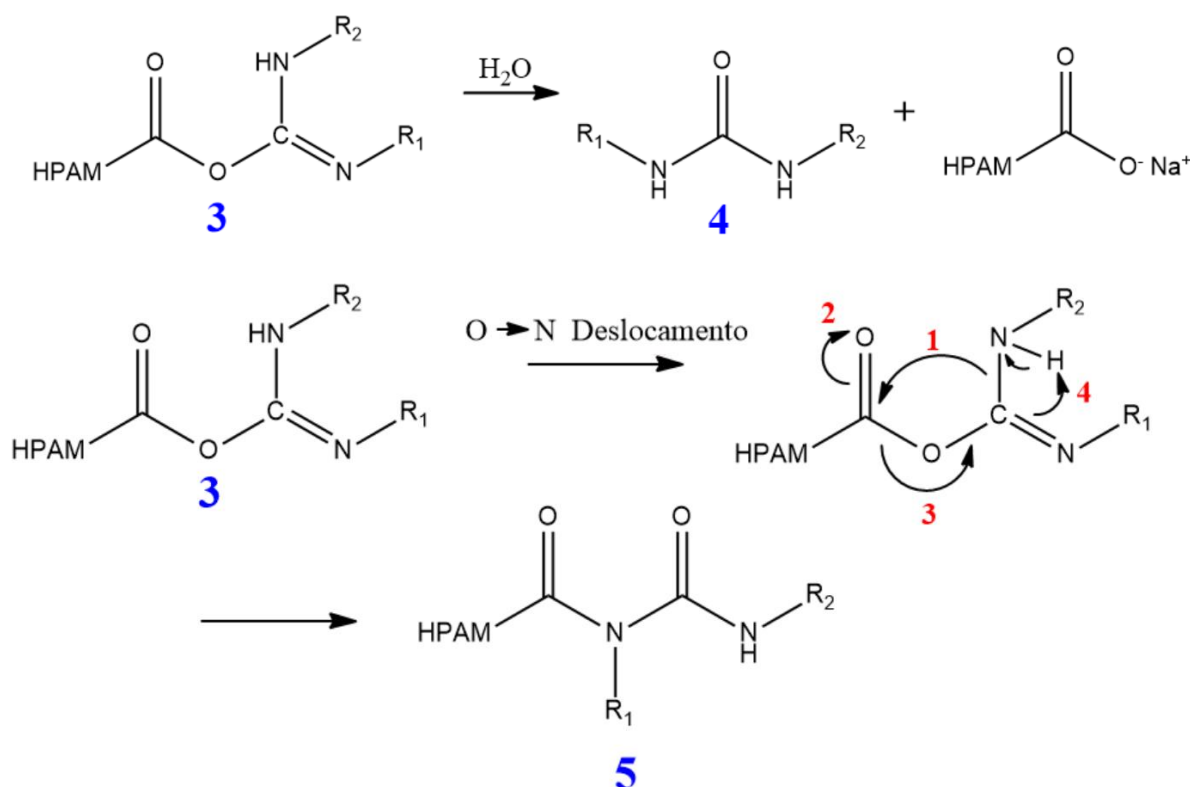
**Figura 17-** Mecanismo de protonação do EDC e formação da *O*-acilisouréia



**Fonte:** Adaptado de (Mojarradi, 2010)

A água presente no meio pode hidrolisar o intermediário (3), se não houver nenhum nucleófilo presente, em um derivado de uréia (4), o qual pode regenerar o grupo carboxilato da HPAM. Como existe muito mais água no meio do que a amina primária (Jeffamine®), é mais provável que aconteça a hidrólise do que a formação da amida. Além disso, (3) não é muito estável em solução e pode sofrer deslocamento eletrônico cíclico (deslocamento  $N \rightarrow O$ ), formando a *N*-aciluréia (5), formação favorecida energeticamente. A *N*-aciluréia não é reativa frente a aminas primárias e é ligada covalentemente a HPAM. A Figura 18 mostra o mecanismo de hidrólise e formação da *N*-aciluréia (Nakajima e Ikada, 1995).

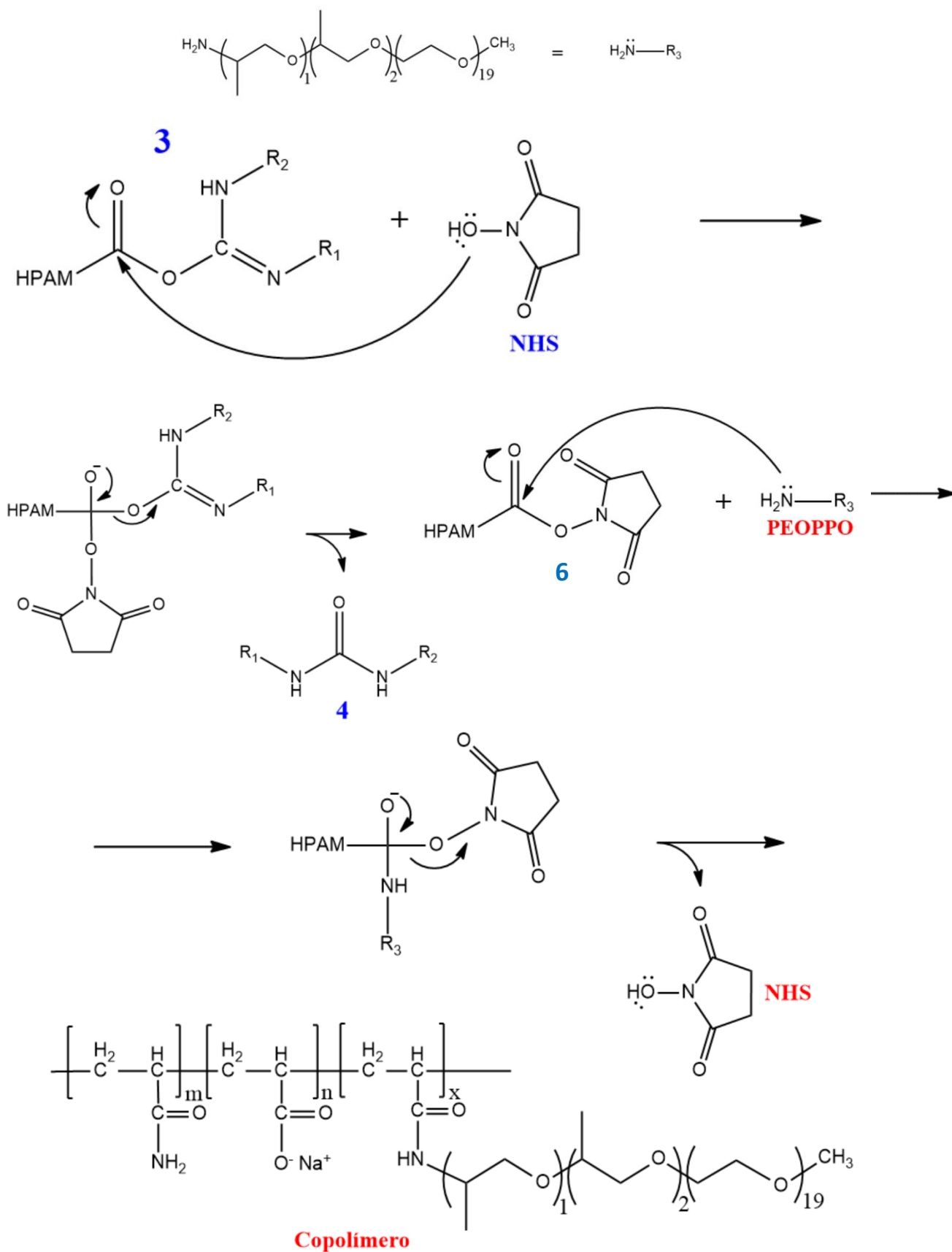
**Figura 18-** Mecanismo de hidrólise da *O*-acilisouréia e formação da *N*-aciluréia



**Fonte:** Adaptado de (Mojarradi, 2010)

A presença da *N*-hidroxisuccinimida (NHS) é de extrema importância, pois ela irá reagir com a *O*-aciluréia, formando um intermediário estável à hidrólise e que não sofre deslocamento  $N \rightarrow O$ . Assim, o grupo hidroxila do NHS promove um ataque nucleofílico à *O*-acilisouréia (3), formando um derivado de uréia (4) e um éster succinimida (6). Esse éster é atacado pelo grupo amino da PEOppo, resultando no copolímero e regeneração do NHS (De Vos *et al.*, 1994; Sehgal e Vijay, 1994). A Figura 19 ilustra esse processo.

**Figura 19-** Mecanismo de formação do copolímero

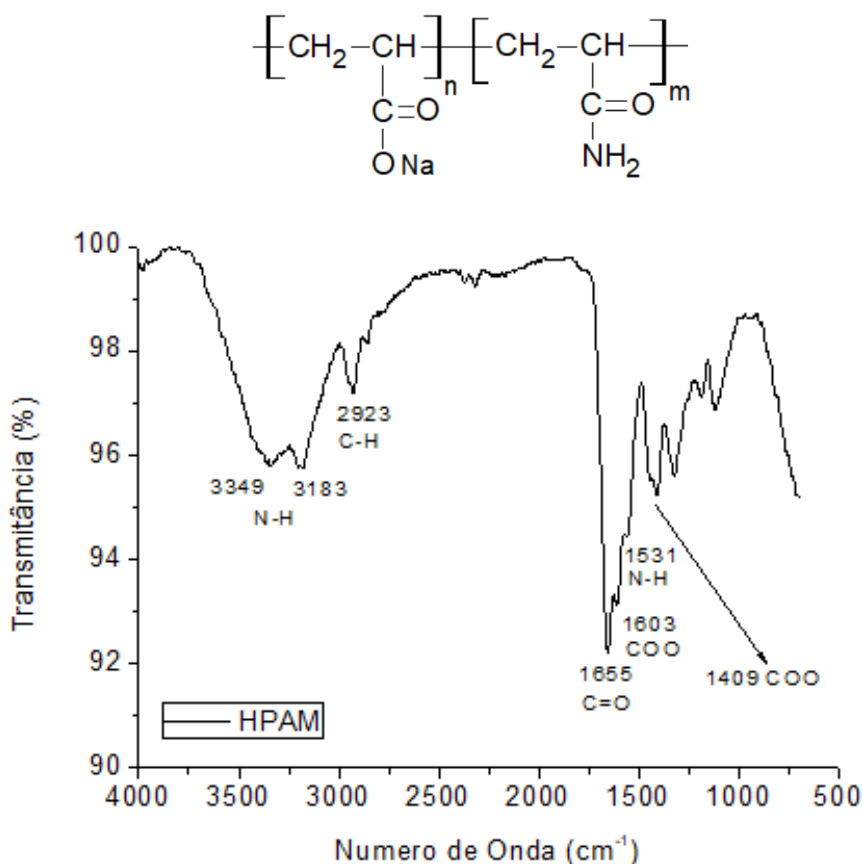


**Fonte:** Adaptado de (Mojarradi, 2010)

## 5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O espectro na região do infravermelho para a HPAM é apresentado na Figura 20. Os picos a 3349 e 3183  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, de amida primária ( $-\text{NH}_2$ ). A banda em torno de 2923  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a deformação axial de  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ . A banda em torno de 1655  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída à deformação axial do grupo  $\text{C=O}$  proveniente da amida (amida I). Em 1603  $\text{cm}^{-1}$ , a absorção corresponde ao estiramento assimétrico do grupo carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ). Em 1531  $\text{cm}^{-1}$ , encontra-se o grupo N-H (amida II), que está parcialmente encoberto pela banda da carbonila do carboxilato. Por fim, em 1409  $\text{cm}^{-1}$ , a banda corresponde ao estiramento simétrico do grupo carboxilato (Guerrero *et al.*, 1985; Kulicke e Hörl, 1985; Arinaitwe e Pawlik, 2009; Liu *et al.*, 2015; Rodriguez *et al.*, 2018).

**Figura 20-** Espectro na região do infravermelho da poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) e sua estrutura química

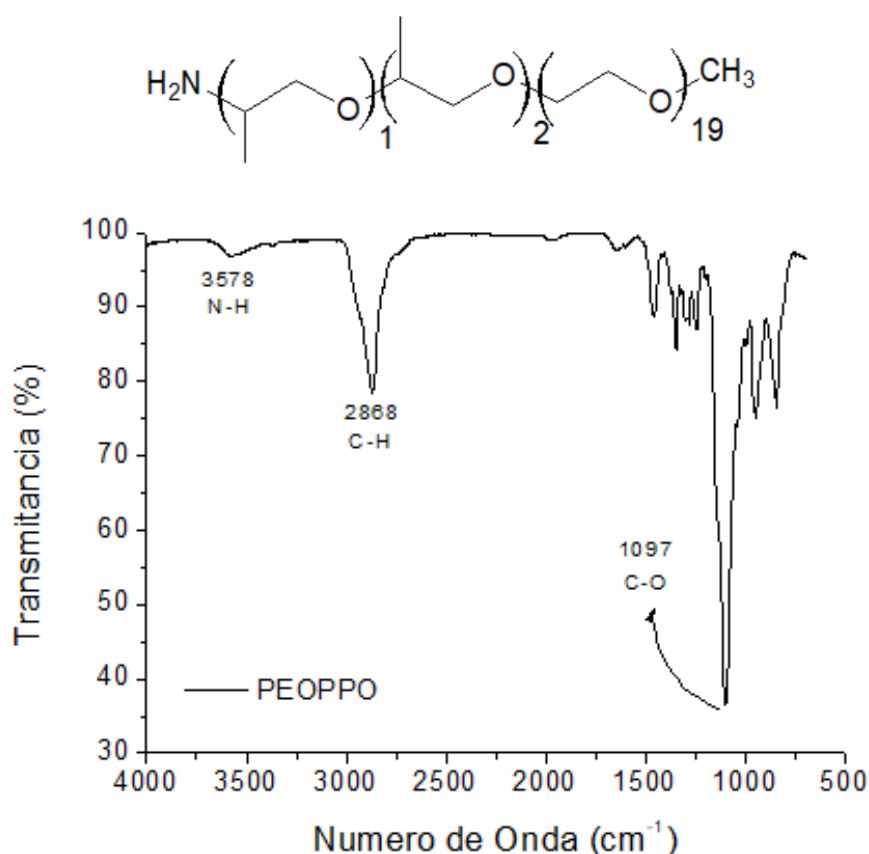


Fonte: Autor, 2018



A Figura 21 mostra o espectro na região do infravermelho para a PEOppo. As principais bandas destacadas são em  $3578\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à deformação axial da ligação N-H do grupo terminal da polieteramina; a absorção em  $2868\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à deformação axial da ligação C-H e a banda em torno de  $1097\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser relacionada à deformação axial da ligação C-O (Belbekhouche *et al.*, 2011; Dulong *et al.*, 2012; Marques *et al.*, 2018).

**Figura 21-** Espectro na região do infravermelho da PEOppo e sua estrutura química

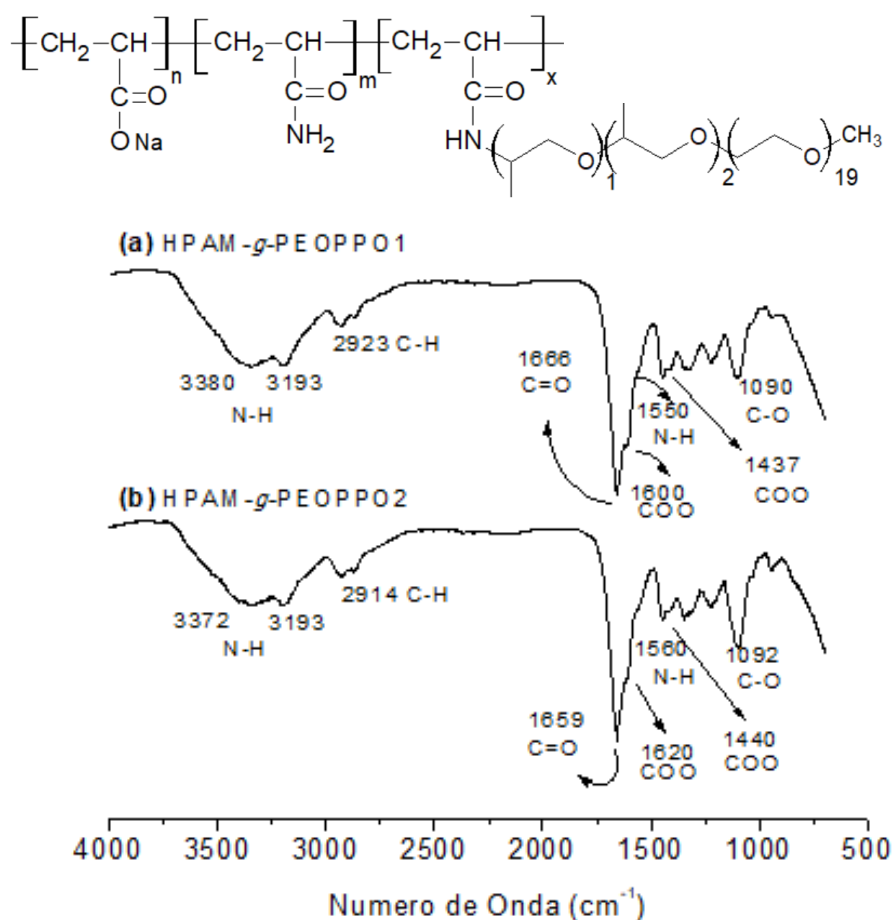


**Fonte:** Autor, 2018

Para ambos os copolímeros, pôde-se confirmar o aparecimento das bandas referentes a cadeia principal composta por HPAM e dos enxertos compostos por PEOppo. A Figura 22 exibe os espectros na região do infravermelho para HPAM-g-PEOPPO1 e HPAM-g-PEOPPO2. Para HPAM-g-PEOPPO1, os picos em torno de  $3380$  e  $3193\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, de amida primária ( $-\text{NH}_2$ ). O pico em torno de  $2923\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento de  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ . A banda em torno de  $1666\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à deformação axial do grupo  $\text{C=O}$  proveniente da amida I. Em  $1600\text{ cm}^{-1}$ , a absorção corresponde ao estiramento assimétrico do grupo carboxilato. Em  $1550\text{ cm}^{-1}$ ,

encontra-se a deformação axial de N-H de amida II, parcialmente encoberto pelo pico da carbonila. Em  $1437\text{ cm}^{-1}$ , a banda corresponde ao estiramento simétrico do grupo  $\text{COO}^-$ . Por fim, em  $1090\text{ cm}^{-1}$ , a absorção corresponde ao estiramento da ligação C-O (Guerrero et al., 1985; Kulicke e Hörl, 1985; Arinaitwe e Pawlik, 2009; Atta et al., 2011; Dulong et al., 2012; Liu et al., 2015; Marques et al., 2018; Rodriguez et al., 2018). Os resultados são semelhantes para o copolímero HPAM-g-PEOPPO2.

**Figura 22-** Espectros na região do infravermelho para HPAM-g-PEOPPO1 e HPAM-g-PEOPPO2 e sua estrutura química



Fonte: Autor, 2018

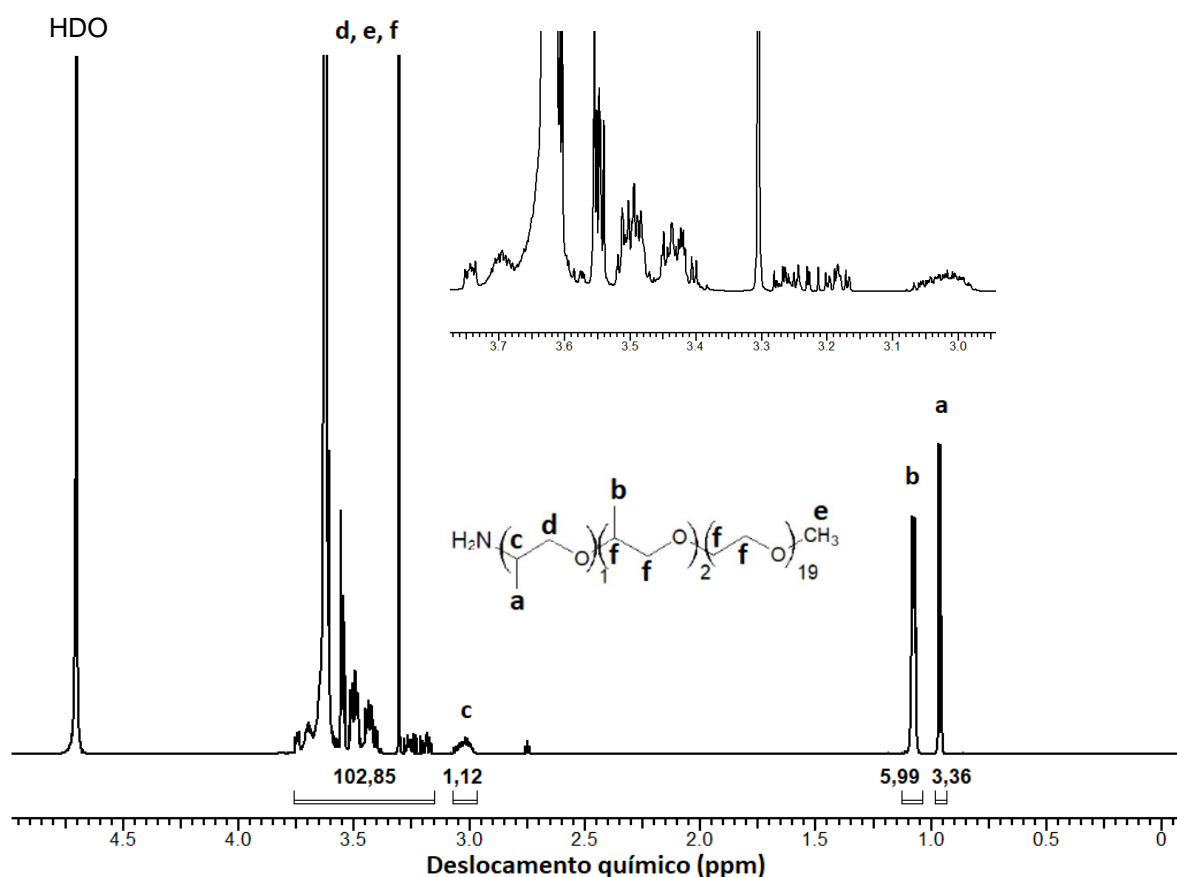
### 5.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  da PEOPPO e sua estrutura química são apresentados na Figura 23. O sinal de 0,96-0,97 ppm corresponde ao hidrogênio da metila adjacente à amina terminal; o sinal de 1,07-1,08 ppm corresponde aos demais prótons metílicos dos meros de

óxido de propileno; o sinal a 2,97-3,08 ppm corresponde ao -CH adjacente ao nitrogênio; a absorção em 3,17-3,80 ppm corresponde aos hidrogênio dos grupos -CH-CH<sub>2</sub>- do óxido de propileno e -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- do óxido de etileno, e o pico em 3,30 ppm pode ser atribuído aos hidrogênios da metoxila (-O-CH<sub>3</sub>) (De Vos *et al.*, 1994; Hourdet *et al.*, 1997; Xu *et al.*, 2008; Belbekhouche *et al.*, 2011).

A massa molar encontrada foi de 1130 g.mol<sup>-1</sup>, valor ligeiramente diferente da massa molar fornecida pelo fabricante. Com esse valor, foi calculado a proporção dos meros de óxido de etileno (OE) e óxido de propileno (OP), que foi de 19/03, sendo o mesmo valor informado pelo fabricante. É de extrema importância o cálculo correto da massa molar e proporção dos meros, pois é com esses valores que as proporções estequiométricas das reações de copolimerização são calculadas, assim como contribuem na interpretação do comportamento termorresponsivo da PEOppo e seus copolímeros derivados.

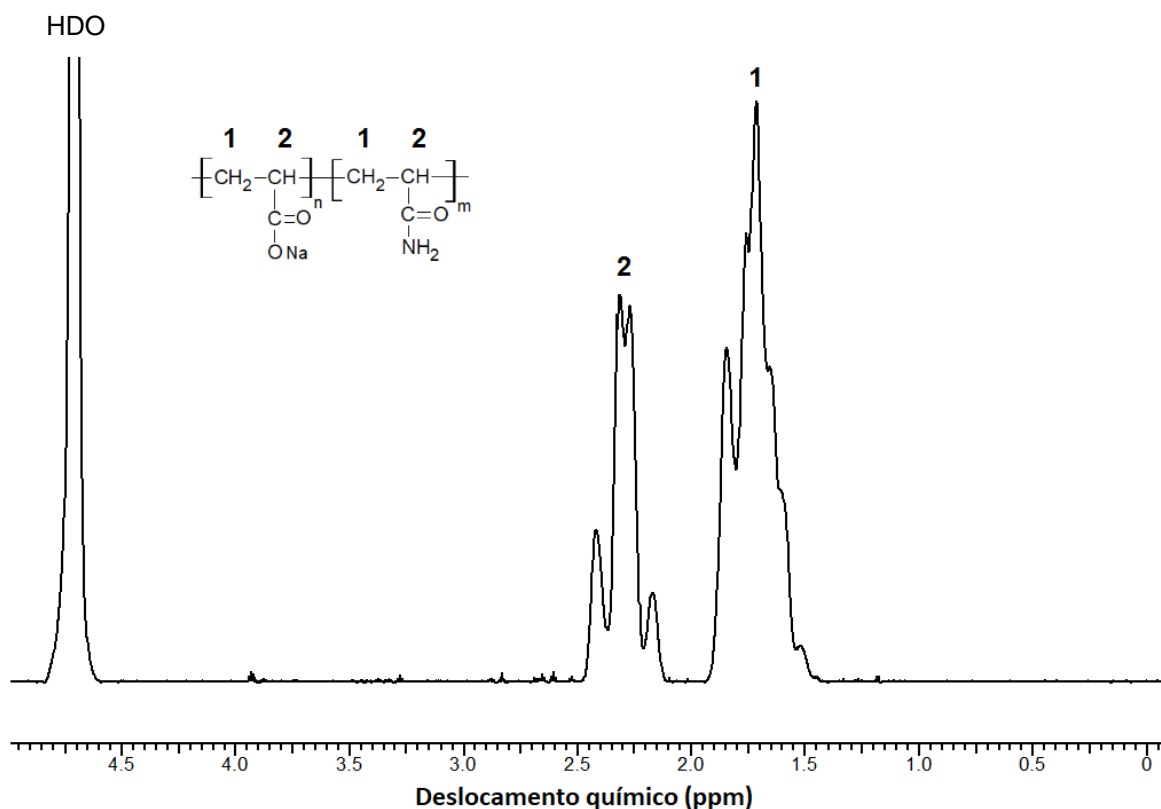
**Figura 23-** Espectro de RMN <sup>1</sup>H e estrutura química da Jeffamine® M-1000 (PEOPPO)



Fonte: Autor, 2018

Para a HPAM, a Figura 24 mostra seu espectro de RMN  $^1\text{H}$  e sua estrutura. A faixa 1,52-1,84 ppm corresponde aos prótons metilênicos de ambos os tipos de mero, e o sinal em 2,17-2,42 ppm corresponde ao próton do CH presente nos meros hidrolisados e não hidrolisados do polímero (Atta *et al.*, 2011; Lai *et al.*, 2013; Rodriguez *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2018).

**Figura 24-** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  e estrutura química da HPAM

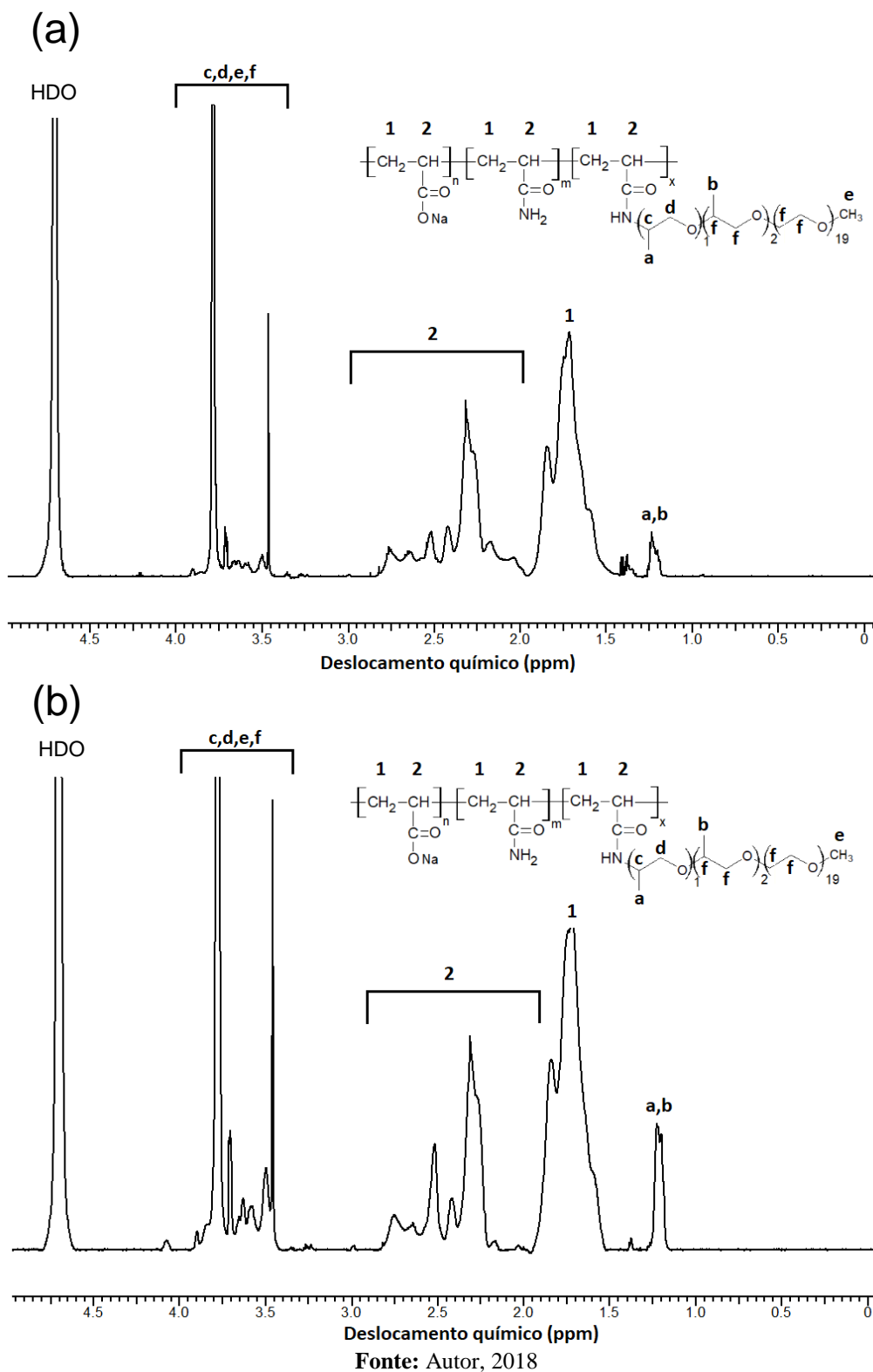


**Fonte:** Autor, 2018

A Figura 25 (a) apresenta o espectro de RMN  $^1\text{H}$  para a HPAM-*g*-PEOPPO1 e sua estrutura. O pico em 1,25 ppm corresponde às metilas da PEOPPO, onde, após a reação de enxertia, todas passam a apresentar o mesmo deslocamento químico, indicando que a reação foi bem sucedida. Além disso, houve o alargamento dos picos referentes a cadeia de HPAM, onde em 1,40-1,95 ppm correspondem aos grupos  $-\text{CH}_2$  da cadeia de HPAM, e os grupos  $-\text{CH}$  da cadeia principal estão em 1,96-2,85 ppm. Por fim, em 3,46-3,79 ppm, encontram-se os demais prótons da PEOPPO, sendo eles: os grupos  $-\text{CH}$  adjacente a amida formada pela enxertia, os grupos  $-\text{CH}_2$  dos meros de óxido de etileno e óxido de propileno, bem como os prótons da metoxila terminal (De Vos *et al.*, 1994; Atta *et al.*, 2011; Belbekhouche *et al.*, 2011; Lai *et al.*, 2013; Marques *et al.*, 2018; Rodriguez *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2018). De

modo semelhante ao observado para o HPAM-g-PEOPPO1, o copolímero HPAM-g-PEOPP2 apresentou comportamento semelhante. A Figura 25 (b) exibe o espectro de RMN  $^1\text{H}$  para HPAM-g-PEOPPO2 e sua estrutura química.

**Figura 25-** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  e estruturas da HPAM-g-PEOPPO1 (a) e HPAM-g-PEOPPO2 (b)

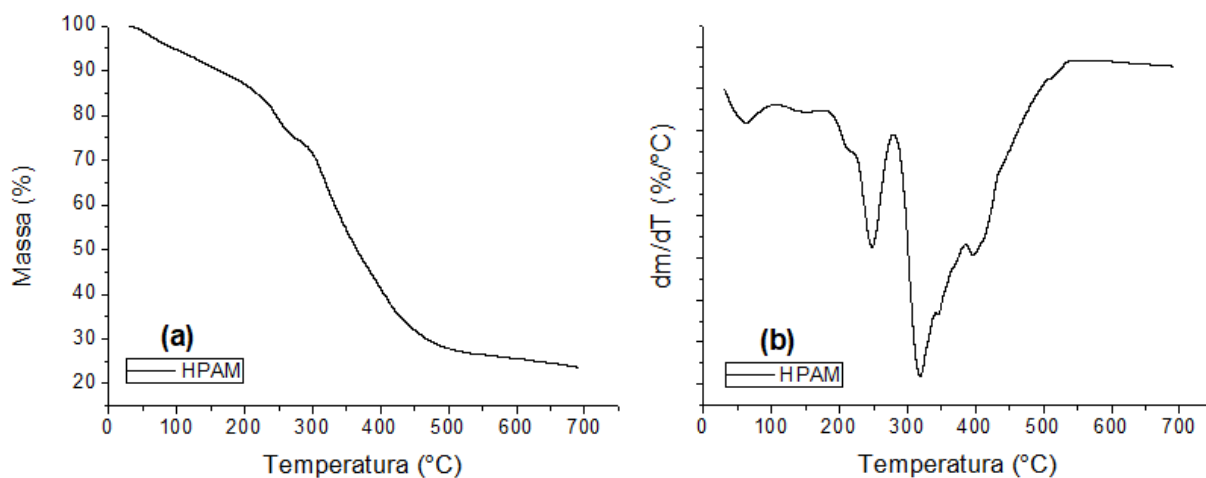


O grau de enxertia foi calculado para ambos os copolímeros, utilizando como base os picos de CH<sub>2</sub> presente nos meros da cadeia principal de HPAM e nos grupos CH<sub>3</sub> da PEOppo, utilizando a Equação (2) (Atta *et al.*, 2011). Para HPAM-g-PEOPPO1 o grau de enxertia foi de 0,9 % e para a HPAM-g-PEOPPO2 o grau de enxertia foi de 2,4 %. Os valores obtidos são condizentes com as razões molares dos polímeros utilizados na alimentação do meio reacional, onde o maior grau de enxertia ocorreu para o copolímero em que a maior proporção de PEOppo foi utilizada. Entretanto os graus de enxertia não foram proporcionais as condições estabelecidas, isso pode ser explicado devido ao meio reacional ser em meio ácido, onde parte das aminas terminais das cadeias da PEOppo estão protonadas (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), e assim, não são nucleofílicas neste meio, além de ocorrer a hidrólise e deslocamento cíclico da *O*-acilisouréia. (D'este *et al.*, 2014). No entanto, geralmente são necessárias percentagens de enxertia baixas para obter as propriedades desejáveis. Por outro lado, quantidades de enxertos maiores podem levar à precipitação dos copolímeros, enquanto quantidades de enxertos muito baixos não alteram efetivamente as propriedades do material.

#### 5.4 TERMOGRAVIMETRIA

A Figura 26 mostra as curvas de termogravimetria (a) e termogravimetria diferencial (b) para a HPAM. Inicialmente, o primeiro decaimento da curva corresponde a uma perda de água em torno de 100 °C. A degradação térmica da HPAM ocorre em dois estágios. O primeiro estágio ocorre entre 179 – 279 °C com uma perda de massa de 14 % causada pela decomposição dos grupos amida, e, o segundo estágio ocorre entre a 279 – 545 °C com uma perda de massa de 48 %, sugerindo a carbonização da HPAM (Gou, Luo, Liu, Xia, *et al.*, 2015).

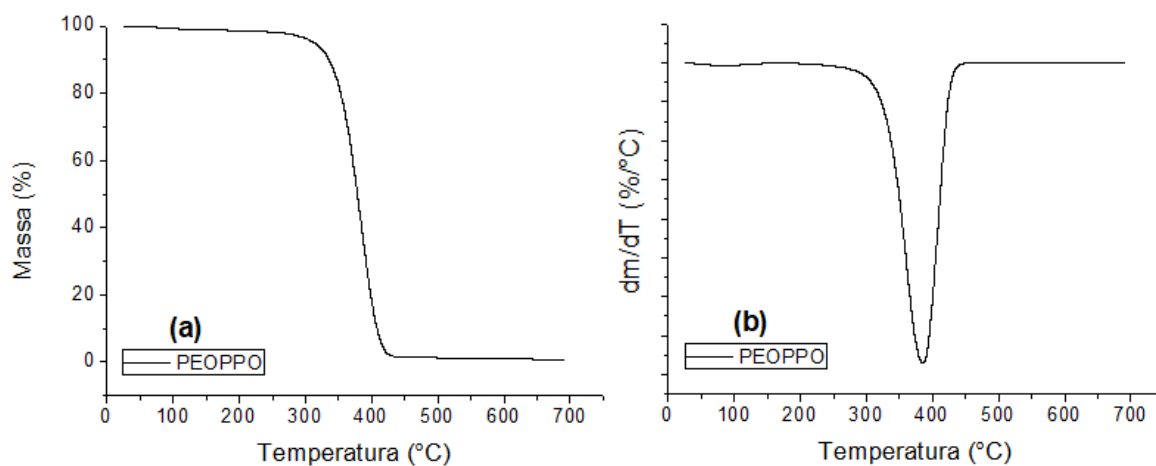
**Figura 26-** Curvas de termogravimetria (a) e termogravimetria diferencial (b) para a HPAM.



Fonte: Autor, 2018

A Figura 27 mostra as curvas de termogravimetria e termogravimetria diferencial para a PEOppo. O leve decaimento que ocorre inicialmente pode ser atribuído a perda de voláteis por volta de 100 °C, e em 248 – 447 °C ocorre a única etapa de degradação da PEOppo, com uma perda de massa de 96,5 % (Mansur *et al.*, 2003).

**Figura 27-** Curvas de termogravimetria (a) e termogravimetria diferencial (b) para a PEOppo



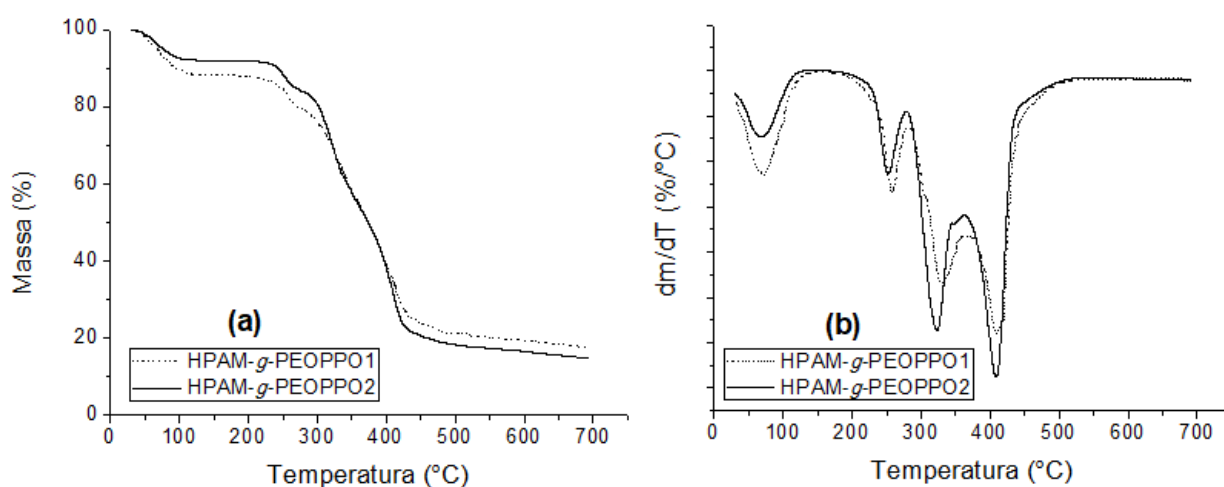
Fonte: Autor, 2018

A Figura 28 mostra as curvas de termogravimetria (a) e termogravimetria diferencial (b) para os copolímeros HPAM-g-PEOPPO1 e HPAM-g-PEOPPO2. Ambos os copolímeros possuem comportamento similar. Para HPAM-g-PEOPPO1, o primeiro decaimento da curva ocorre entre 30 e 131 °C com uma perda de massa de 12 %, a primeira etapa de degradação

ocorre entre 189 e 280 °C com uma perda de massa de 9 %, a segunda etapa ocorre por volta de 280 – 360 °C com uma perda de massa de 25 %, e, por fim, a terceira etapa de degradação térmica ocorre por volta de 376 – 523 °C com uma perda de massa de 29 %. Para HPAM-*g*-PEOPPO2, o primeiro estágio ocorre em torno de 30 – 133 °C com uma perda de massa de 8 %, a primeira etapa de degradação ocorre em torno de 181 – 278 °C com uma perda de massa de 8 %, a segunda etapa ocorre por volta de 278 – 344 °C com uma perda de massa de 25 %, e, por fim, a terceira etapa de degradação térmica ocorre por volta de 362 – 523 °C com uma perda de massa de 36 %.

A primeira etapa de perda de massa corresponde a vaporização da água presente na amostra, a segunda e terceira etapas podem ser atribuídas à degradação da cadeia principal, e a quarta etapa de perda de massa pode ser atribuída aos enxertos, assim como ocorre com copolímeros de CMC-*g*-Jeffamine<sup>®</sup> M-600 (Marques *et al.*, 2018) e CMC-*g*-PNIPAM (Bokias *et al.*, 2001; Do Nascimento Marques *et al.*, 2016).

**Figura 28-** Curvas de termogravimetria (a) e termogravimetria diferencial (b) para HPAM-*g*-PEOPPO1 e HPAM-*g*-PEOPPO2



Fonte: Autor, 2018

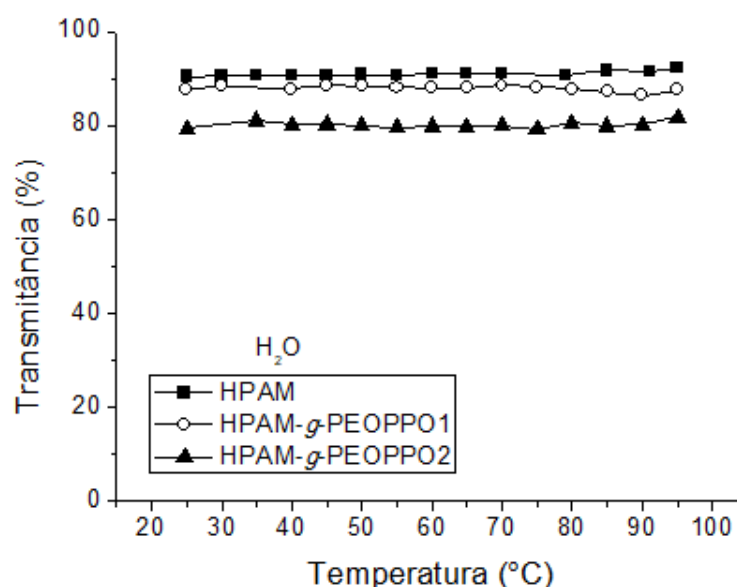
## 5.5 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

As curvas de transmitância em função da temperatura para soluções de HPAM, HPAM-*g*-PEOPPO1 e HPAM-*g*-PEOPPO2 em água destilada são apresentadas na Figura 29. Para as três soluções, a transmitância permaneceu constante com o aumento da temperatura. Para a HPAM, é esperado que não se observe mudança na transmitância com o aquecimento,



já que ela não é uma macromolécula termorresponsiva (Fan *et al.*, 2018). Por sua vez, a transmitância constante para os dois copolímeros pode ser atribuída à elevada hidrofilicidade da PEOppo (OE= 19 e OP=3) (Belbekhouche *et al.*, 2011), combinado com a presença de cargas negativas na cadeia principal (grupos carboxilato que não reagiram), que aumenta a hidrofilicidade do copolímero e afasta os enxertos, dificultando ou diminuindo as associações intermoleculares entre os enxertos com o aquecimento. Entretanto, as soluções dos copolímeros apresentaram uma turbidez maior (transmitância menor) que a solução de HPAM. Esse comportamento pode ser atribuído à formação de associações hidrofóbicas intramoleculares das cadeias de PEOppo, que aumentam com o aumento no grau de enxertia do copolímero, mas que não são suficientes para promover contínua e/ou pronunciada queda na transmitância com o aquecimento.

**Figura 29-** Curvas da transmitância em função da temperatura para soluções aquosas de HPAM, HPAM-*g*-PEOPPO1 e HPAM-*g*-PEOPPO2 medidas em 600 nm e 8 g.L<sup>-1</sup> de polímero



**Fonte:** Autor, 2018

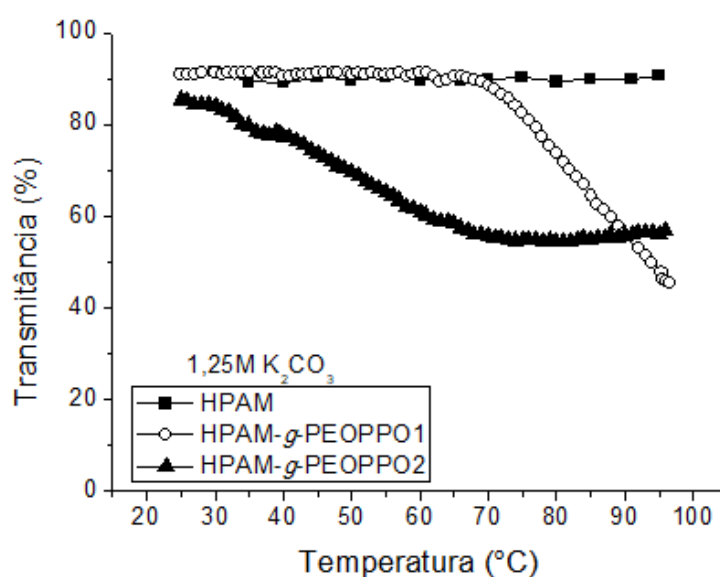
Para observar o comportamento termorresponsivo foi adicionado K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Segundo a série de Hofmeister, o ânion carbonato possui poder de desidratação de moléculas em solução com menores quantidades molares do sal, se comparado aos outros ânions da série (Deyler e Zhang, 2011).

As curvas de transmitância em função da temperatura para soluções salinas com concentração de 1,25 mol.L<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para a HPAM, HPAM-*g*-PEOPPO1 e HPAM-*g*-PEOPPO2 são apresentadas na Figura 30. Pode-se notar que a HPAM não possui

comportamento termorresponsivo mesmo na presença de sal. A HPAM-g-PEOPPO1, inicialmente, mantém sua transmitância constante com o aumento da temperatura, mas quando chega por volta de 70 °C, a transmitância começa a cair com o aumento da temperatura. Pode-se dizer que essa é a temperatura de turvação (CTP) (Campese *et al.*, 2003).

Por outro lado, para a HPAM-g-PEOPPO2, a transmitância já começa a decrescer com o início do aquecimento. Esse comportamento pode ser explicado pela maior quantidade de enxertos responsivos, tornando o copolímero mais sensível à presença do sal, diminuindo assim sua solubilidade. Entretanto, após 70 °C, a transmitância permanece constante, sem ocorrer precipitação macroscópica até o final do teste (por volta de 96 °C), indicando que a cadeia principal da HPAM consegue atribuir certa estabilidade à rede polimérica formada por interações das cadeias de PEOPPO (Zhang *et al.*, 2010).

**Figura 30-** Curvas de transmitância em função da temperatura para soluções salinas com concentração de 1,25 mol.L<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para a HPAM, HPAM-g-PEOPPO1 e HPAM-g-PEOPPO2 medidas em 600 nm e 8 g.L<sup>-1</sup> de polímero



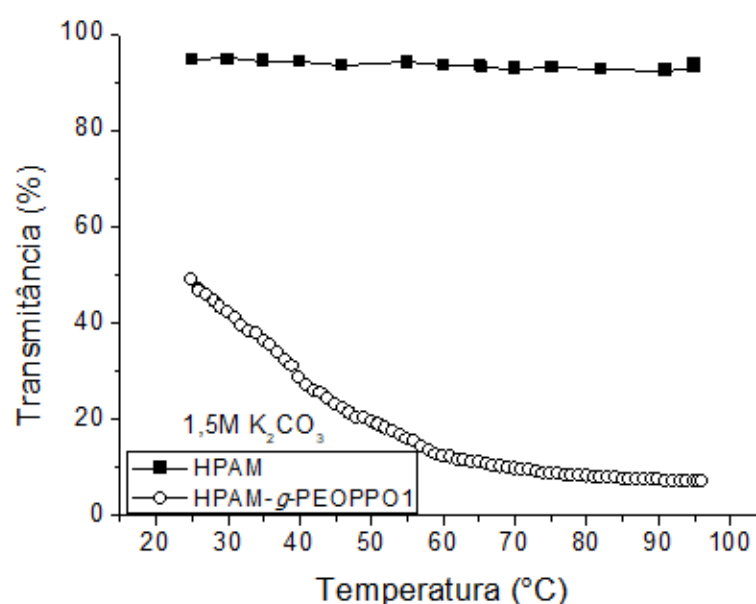
Fonte: Autor, 2018

A Figura 31 exibe as curvas de transmitância em função da temperatura para soluções salinas com concentração de 1,50 mol.L<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para a HPAM e HPAM-g-PEOPPO1. Para a HPAM, mesmo com o aumento da concentração de sal, não houve mudança na transmitância com o aquecimento. Para a HPAM-g-PEOPPO1, sua transmitância inicial é muito mais baixa em comparação a curva em 1,25 mol.L<sup>-1</sup> de sal, já que quanto maior a

quantidade de sal para uma dada concentração de polímero, menor será a temperatura de turvação do material (Durand e Hourdet, 2000; Deyerle e Zhang, 2011). Após 60 °C, a transmitância tende a permanecer constante, mas sem haver precipitação macroscópica do material.

Não foi realizado o teste nessas condições para a HPAM-*g*-PEOPPO2, pois o polímero precipita nessa concentração de sal. Por possuir uma maior quantidade de enxertos, o copolímero torna-se mais sensível ao aumento da concentração de sal.

**Figura 31-** Curvas de transmitância em função da temperatura para soluções salinas com concentração de 1,50 mol.L<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para a HPAM e HPAM-*g*-PEOPPO1 medidas em 600 nm e 8 g.L<sup>-1</sup> de polímero



Fonte: Autor, 2018

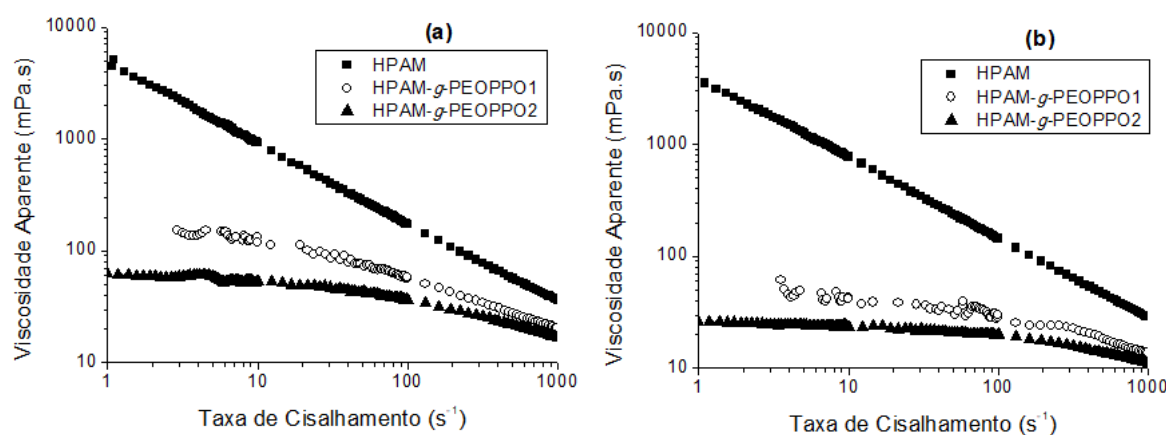
## 5.6 MEDIDAS REOLÓGICAS

A Figura 32 mostra as curvas de viscosidade em função da temperatura para a HPAM, HPAM-*g*-PEOPPO1 e HPAM-*g*-PEOPPO2 em água a 25 °C (a) e 70 °C (b). Todas as soluções poliméricas apresentam comportamento pseudoplástico, ou seja, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (Schramm, 1994; Bokias *et al.*, 2001; Machado, 2002; Dos Santos Alves *et al.*, 2009; Do Nascimento Marques *et al.*, 2016). A pseudoplasticidade é importante quando aplicação do material é voltada para a recuperação de petróleo, pois a solução terá menor viscosidade quando bombeada a alta taxas de cisalhamento, evitando sobrecarga da bomba, e terá maior viscosidade nas baixas taxas de

cisalhamento do reservatório, facilitando o deslocamento do óleo (Li *et al.*, 2017; Fan *et al.*, 2018).

Pode-se perceber que a HPAM possui uma viscosidade maior em comparação a dos dois copolímeros em água destilada. Isso ocorre em função da inserção dos enxertos, que diminui a densidade de carga da cadeia principal, diminuindo, assim, as repulsões eletrostáticas e resultando em uma contração das cadeias, ou seja, há um aumento nas interações intramoleculares, como indicado por UV-vis. A contração das cadeias resulta em um volume hidrodinâmico reduzido, consequentemente, ocorre um decréscimo na viscosidade (Sarsenbekuly *et al.*, 2017). Assim, o copolímero com menor porcentagem de enxertia (HPAM-*g*-PEOPPO1) exibe uma viscosidade maior que o copolímero com maior porcentagem de enxertia (HPAM-*g*-PEOPPO2). Além disso, com o aumento da temperatura a viscosidade diminuiu em decorrência do aumento do movimento Browniano das macromoléculas.

**Figura 32-** Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a HPAM, HPAM-*g*-PEOPPO1 e HPAM-*g*-PEOPPO2 com concentração de 8 g.L<sup>-1</sup> em água a 25 °C (a) e 70 °C (b)

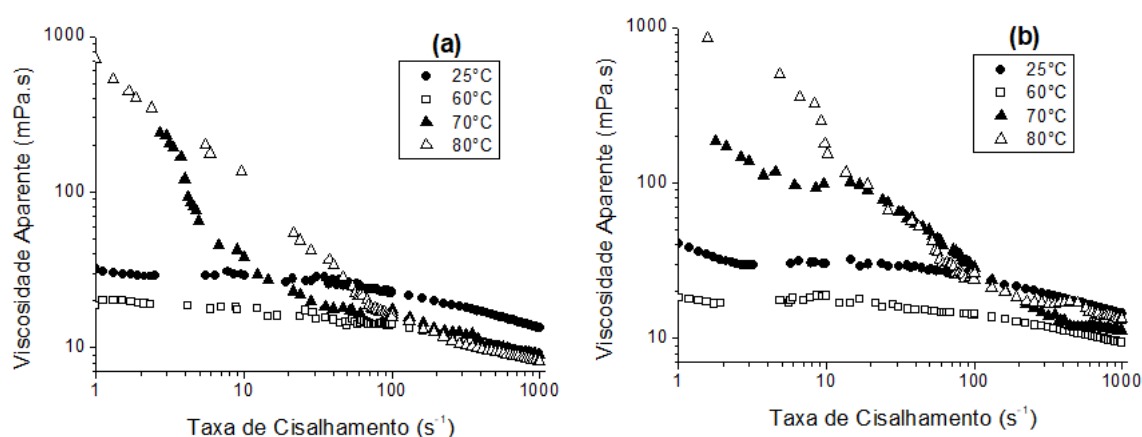


Fonte: Autor, 2018

A Figura 33 mostra as curvas de viscosidade em função da temperatura para o copolímero HPAM-*g*-PEOPPO1 em solução aquosa de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,25 mol.L<sup>-1</sup> (a) e 1,5 mol.L<sup>-1</sup> (b). Todas as curvas apresentaram comportamento pseudoplástico. Esse copolímero exibe CPT por volta de 70 °C em K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,25 mol.L<sup>-1</sup>. Assim, abaixo dessa temperatura, a viscosidade diminui com o aquecimento (curva de 60 °C está abaixo da curva de 25 °C) (Figura 34a). Entretanto, com o aquecimento acima de 70 °C, a viscosidade aumenta, em baixas taxas de cisalhamento. Na medida em que o cisalhamento aumenta, as interações

formadas são desfeitas e a viscosidade decai, que é uma vantagem na utilização em *EOR* (Li et al., 2017; Fan et al., 2018). Pode-se perceber que com o aumento na salinidade, o comportamento termoviscosificante se mantém semelhante, e a viscosidade é superior aos valores em menor concentração de sal, indicando maior quantidade de associações intermoleculares com o aumento na salinidade. As forças iônicas utilizadas nos testes (3,75 e 4,5 mol.L<sup>-1</sup>) são maiores se comparadas a força iônica da água do mar sintética (norma ASTM D1141-98) (0,97 mol.L<sup>-1</sup>), fluido normalmente utilizado na injeção de polímeros.

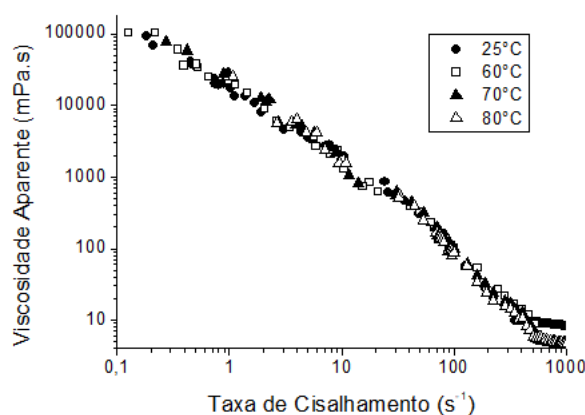
**Figura 33-** Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para HPAM-g-PEOPPO1 com concentração de polímero de 8 g.L<sup>-1</sup> em solução aquosa de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,25 mol.L<sup>-1</sup> (a) e 1,50 mol.L<sup>-1</sup> (b) a 25, 60, 70 e 80 °C



**Fonte:** Autor, 2018

A Figura 34 mostra as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para o copolímero HPAM-g-PEOPPO2 em solução aquosa de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,25 mol.L<sup>-1</sup> (força iônica de 3,75 mol.L<sup>-1</sup>, maior que da água do mar). Assim como o copolímero de menor grau de enxertia, o copolímero HPAM-g-PEOPPO2 também apresentou comportamento pseudoplástico. Apesar de a turbidez do sistema aumentar até por volta de 70 °C, quando atinge estabilidade na transmitância (Figura 32), a viscosidade permaneceu constante com o aumento na temperatura para esse copolímero. Isso indica que a tendência no aumento da mobilidade pelo aumento na temperatura, que resultaria em diminuição da viscosidade, é balanceado: (i) pelas interações intermoleculares que aumentam com o aquecimento e que levariam ao aumento na viscosidade; (ii) por um maior número de interações intramoleculares, por causa da maior quantidade de enxertos por cadeia (maior proximidade), que levariam a uma diminuição na viscosidade (Li et al., 2017).

**Figura 34-** Curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para HPAM-*g*-PEOPPO2 com concentração de polímero de 8 g.L<sup>-1</sup> em solução aquosa de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,25 mol.L<sup>-1</sup>, a 25, 60, 70 e 80 °C

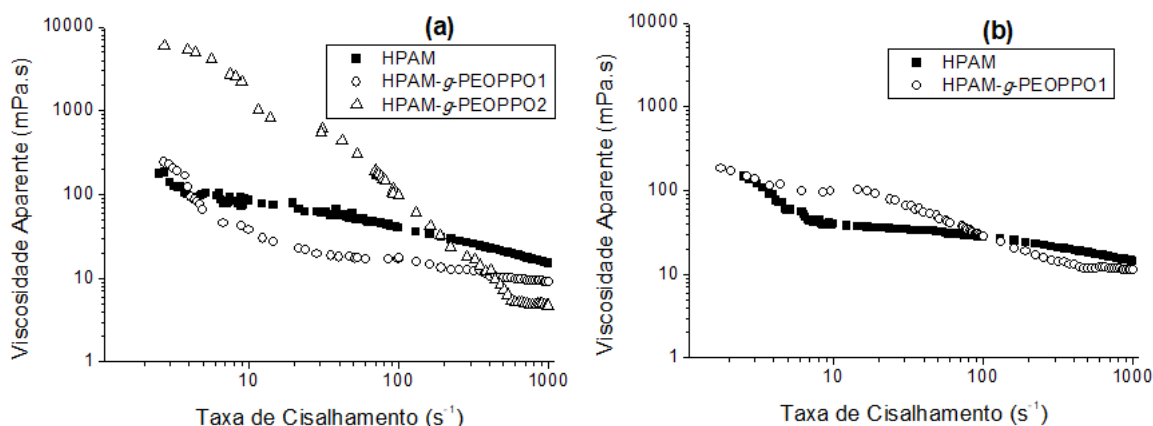


**Fonte:** Autor, 2018

A Figura 35a mostra as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para HPAM, HPAM-*g*-PEOPPO1 e HPAM-*g*-PEOPPO2 em solução aquosa de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,25 mol.L<sup>-1</sup>, a 70 °C. Todas as soluções possuem comportamento pseudoplástico (Machado, 2002). Em baixas taxas de cisalhamento, ambos os copolímeros possuem uma viscosidade aparente maior em comparação à HPAM, resultado das associações entre as cadeias enxertadas. O copolímero HPAM-*g*-PEOPPO2 obteve uma viscosidade maior e conseguiu resistir mais ao cisalhamento, comparado a HPAM-*g*-PEOPPO1, por possuir uma maior quantidade de enxerto capazes de realizar interações intermoleculares (Durand e Hourdet, 1999; 2000; Kamal *et al.*, 2015). Em altas taxas de cisalhamento, as interações são desfeitas e a viscosidade diminui quando comparada com a HPAM.

A Figura 35b mostra as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para HPAM e HPAM-*g*-PEOPPO1 em solução aquosa de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,50 mol.L<sup>-1</sup>, a 70 °C. Quando a força iônica do meio é aumentada para 4,5 mol.L<sup>-1</sup>, antes era 3,75 mol.L<sup>-1</sup>, a viscosidade da HPAM-*g*-PEOPPO1 consegue superar a viscosidade da HPAM em uma maior faixa de cisalhamento (até cerca de 100 s<sup>-1</sup>) comparado a condição anterior (Figura 36a). Isso pode ser atribuído a uma maior interação polímero-polímero promovida pelo aumento da salinidade, enquanto para HPAM-*g*-PEOPPO2 essas interações são tão fortes que o polímero precipita nestas condições.

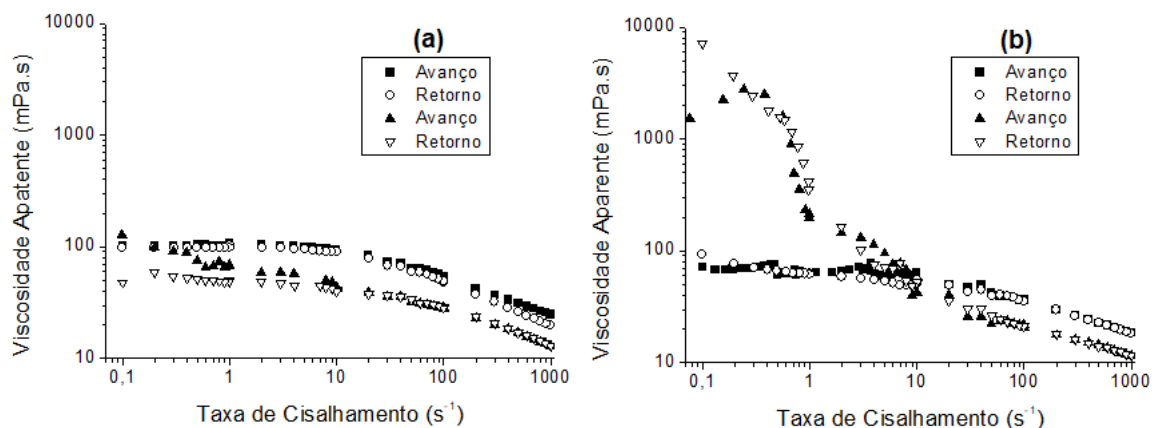
**Figura 35-** Curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para (a) HPAM, HPAM-*g*-PEOPPO1 e HPAM-*g*-PEOPPO2 com concentração de polímero de 8 g.L<sup>-1</sup> em solução aquosa de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,25 mol.L<sup>-1</sup> e (b) HPAM e HPAM-*g*-PEOPPO1 com concentração de polímero de 8 g.L<sup>-1</sup> em solução aquosa de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,50 mol.L<sup>-1</sup>, a 70 °C



Fonte: Autor, 2018

Para demonstrar a reversibilidade do comportamento reológico, a Figura 36 mostra o avanço e o retorno das curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para HPAM (a) e HPAM-*g*-PEOPPO1 (b), em solução aquosa de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,25 mol.L<sup>-1</sup>, a 25 e 80 °C. Tanto a HPAM como o copolímero não exibiram histerese com a diminuição da taxa de cisalhamento, após um cisalhamento crescente anterior. Esse comportamento indica que as associações intermoleculares, em alta força iônica e alta temperatura, são reconstruídas quando a taxa de cisalhamento é reduzida, mesmo após um histórico de cisalhamento anterior. O perfil de viscosidade do HPAM-*g*-PEOPPO2 foi o mesmo que o observado para o HPAM-*g*-PEOPPO1 (dados não apresentados). Este desempenho, combinado ao comportamento pseudoplástico para todas as amostras, é particularmente interessante em aplicações de *EOR*.

**Figura 36-** Curvas de viscosidade aparente de avanço e retorno da taxa de cisalhamento, com concentração de polímero de 8 g.L<sup>-1</sup>, em solução aquosa de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,25 mol.L<sup>-1</sup>, em 25 e 80 °C para (a) HPAM e (b) HPAM-*g*-PEOPPO1



Fonte: Autor, 2018

## 6 CONCLUSÕES

Os copolímeros foram preparados através uma reação de amidação entre os grupos carboxilato da cadeia de HPAM e a amina terminal da PEOppo, e partir dos resultados mostrados nesse trabalho, pode-se concluir que os copolímeros foram sintetizados com sucesso.

Por meio dos espectros no infravermelho, foi possível observar a presença das bandas características da HPAM e PEOppo em cada copolímero. A reação de enxertia foi evidenciada pelo RMN  $^1\text{H}$  devido à mudança de deslocamento químico da metila adjacente ao nitrogênio na cadeia de PEOppo e foram calculados os graus de enxertia, onde, a condição com maior quantidade de PEOppo apresentou o maior grau de enxertia. As análises de termogravimetria evidenciaram que os copolímeros apresentam um perfil de degradação térmica diferente em relação a HPAM.

Os copolímeros apresentaram propriedades diferentes entre si, devido às diferentes porcentagens de enxertia. Os estudos em meio aquoso mostraram que os copolímeros turvam na presença de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , e que essas associações mudam de intensidade de acordo com a quantidade de enxerto e a concentração de sal.

Para o copolímero com menor grau de enxertia, comportamento termoviscosificante foi observado na presença de sal, quando a temperatura é maior ou igual a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Um maior grau de enxertia fez com o que a viscosidade permanecesse constante com o aquecimento em meio salino, mas resultou em maior viscosidade a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  que o seu precursor, a HPAM. Demonstrando ser um material interessante quando a aplicação visada é o aumento de viscosidade de fluidos.

Além disso, demonstrou-se também que as interações intermoleculares são reconstruídas quando o cisalhamento é diminuído após um histórico cisalhamento anterior. Assim, as associações entre os enxertos de PEOppo tornam esse material um excelente candidato em processos de *EOR* em soluções salinas de força iônica próxima a  $3,75\text{-}4,5\text{ mol.L}^{-1}$ .



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALDALUR, I. et al. Jeffamine® based polymers as highly conductive polymer electrolytes and cathode binder materials for battery application. **Journal of Power Sources**, v. 347, p. 37-46, 2017. ISSN 03787753 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85013167670&doi=10.1016/j.jpowsour.2017.02.047&partnerID=40&md5=00e72391dfe1c02fb80379c2b313a26b> >.
- ARINAITWE, E.; PAWLIK, M. A method for measuring the degree of anionicity of polyacrylamide-based flocculants. **International Journal of Mineral Processing**, v. 91, n. 1-2, p. 50-54, 2009. ISSN 03017516 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-62749159698&doi=10.1016/j.minpro.2008.12.002&partnerID=40&md5=4aca904c892ff6470b441456ca90ec8c> >.
- ATTA, A. A.; AL-SHAIFY, H. I.; MOHAMED, Z. M. Application of hydrophobically modified water-soluble polyacrylamide conjugated with poly(oxyethylene)-co-poly(oxypropylene) surfactant as emulsifier. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 22, n. 12, p. 1879-1887, 2011. ISSN 10427147 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-82155201864&doi=10.1002/pat.1687&partnerID=40&md5=43ca7e90b76b094a755288cafe4e9ff5> >.
- BAJPAI, A. K. et al. Responsive polymers in biology and technology. **Polymer Reviews**, v. 51, n. 1, p. 53-97, 2011. ISSN 15583724 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79251469097&partnerID=40&md5=c079d077b0edf19de4c08f9641c790de> >.
- \_\_\_\_\_. Responsive polymers in controlled drug delivery. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 33, n. 11, p. 1088-1118, 2008. ISSN 00796700 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-55849090299&partnerID=40&md5=42c3c262dc300963e8f02b114cb9441d> >.
- BASTAKOTI, B. P. et al. Stimuli-induced core-corona inversion of micelle of poly (acrylic acid)-block-Poly(N-isopropylacrylamide) and its application in drug delivery. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 216, n. 3, p. 287-291, 2015. ISSN 10221352 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84922949700&partnerID=40&md5=bc340d4c1e42392265831d19c451c97> >.
- BELBEKHOUCHE, S. et al. Synthesis and characterization of thermosensitive and pH-sensitive block copolymers based on polyetheramine and pullulan with different length. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 1, p. 304-312, 2011. ISSN 01448617 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-79959361855&doi=10.1016/j.carbpol.2011.04.053&partnerID=40&md5=9be914daefce26060ca59578d86f0e8c> >.
- BOKIAS, G.; DURAND, A.; HOURDET, D. Molar mass control of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(acrylic acid) in aqueous polymerizations initiated by redox initiators based on persulfates. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 199, n. 7, p.

1387-1392, 1998. ISSN 10221352 (ISSN). Disponível em: <  
<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0000732135&partnerID=40&md5=1635f18aa2658a0cc04de54f909ce85f>>.

BOKIAS, G. et al. Synthesis and aqueous solution properties of novel thermoresponsive graft copolymers based on a carboxymethylcellulose backbone. **Macromolecules**, v. 34, n. 14, p. 4958-4964, 2001. ISSN 00249297 (ISSN). Disponível em: <  
<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0035800297&partnerID=40&md5=164339df278fca07746aa26953dc7756>>.

BROMBERG, L. Polyacrylamide conjugated with poly(oxyethylene)-block-poly(oxypropylene)-block-poly(oxyethylene): A self-assembling material. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 19, n. 9, p. 467-471, 1998. ISSN 10221336 (ISSN). Disponível em: <  
<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0032337596&partnerID=40&md5=bb85b0bab553be39782d5fd925e762ea>>.

CAMPESE, G. M. et al. Determination of cloud-point temperatures for different copolymers. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 3, p. 335-337, 2003. ISSN 01046632 (ISSN).

CHATTERJI, J.; BORCHARDT, J. K. Applications of Water-Soluble Polymers in the Oil Field. 1981/11/1/

CHEABURU, C. N. et al. Thermoresponsive sodium alginate-g-poly(N-isopropylacrylamide) copolymers III. Solution properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 5, p. 3340-3348, 2013. ISSN 00218995 (ISSN). Disponível em: <  
<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84870566511&partnerID=40&md5=700b38e2542de1b3640a1fd7ff1d6810>>.

CHEN, J. J.; AHMAD, A. L.; OOI, B. S. Poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) hydrogels for copper ion adsorption: Equilibrium isotherms, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 339-348, 2013. ISSN 22133437 (ISSN). Disponível em: <  
<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84884142151&partnerID=40&md5=8608db31ec03a3c2ef542b2948f7d30c>>.

CHEN, Q. et al. Thermoviscosifying polymer used for enhanced oil recovery: Rheological behaviors and core flooding test. **Polymer Bulletin**, v. 70, n. 2, p. 391-401, 2013. ISSN 01700839 (ISSN). Disponível em: <  
<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84878519946&partnerID=40&md5=47d16d685c0b81803c8d35b658337c1b>>.

CHOURDAKIS, N.; BOKIAS, G.; STAIKOS, G. Poly(N-isopropylacrylamide) grafted to a strongly charged backbone: Thermoresponsive behavior in aqueous solution. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 6, p. 3466-3470, 2004. ISSN 00218995 (ISSN). Disponível em: <  
<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-2542463105&partnerID=40&md5=be0bee7b295c9a6d1c108c716f3a9ea1>>.

D'ESTE, M.; EGLIN, D.; ALINI, M. A systematic analysis of DMTMM vs EDC/NHS for ligation of amines to Hyaluronan in water. **Carbohydrate Polymers**, v. 108, n. 1, p. 239-246, 2014. ISSN 01448617 (ISSN). Disponível em: <  
<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0->

[84899443533&doi=10.1016/j.carbpol.2014.02.070&partnerID=40&md5=9ceabf149b419ebb8d8814e9f14cfd4f](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.070&partnerID=40&md5=9ceabf149b419ebb8d8814e9f14cfd4f) >.

DE LAS HERAS ALARCÓN, C.; PENNADAM, S.; ALEXANDER, C. Stimuli responsive polymers for biomedical applications. **Chemical Society Reviews**, v. 34, n. 3, p. 276-285, 2005. ISSN 03060012 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-15944417455&partnerID=40&md5=26807bbe6a3bd475c3962fae6d22c7e8> >.

DE LIMA, B. V. et al. Temperature-induced thickening of sodium carboxymethylcellulose and poly(N-isopropylacrylamide) physical blends in aqueous solution. **Polymer Bulletin**, v. 69, n. 9, p. 1093-1101, 2012. ISSN 01700839 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84870052950&partnerID=40&md5=ade18f02d7102d5752a7043d58a9f6c1> >.

DE VOS, S. et al. Synthesis and characterization of poly(acrylamide)-graft-poly(ethylene oxide-co-propylene oxide). **Polymer**, v. 35, n. 12, p. 2644-2650, 1994. ISSN 00323861 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0006285293&partnerID=40&md5=89a1731cee3e7077b1b6d9a778e3d09e> >.

DEYERLE, B. A.; ZHANG, Y. Effects of hofmeister anions on the aggregation behavior of PEO-PPO-PEO triblock copolymers. **Langmuir**, v. 27, n. 15, p. 9203-9210, 2011. ISSN 07437463 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-79960765239&doi=10.1021/la201463g&partnerID=40&md5=59c4bc86137f76649d9f29f4714943dc> >.

DIMITROV, I. et al. Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interacting entities. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 32, n. 11, p. 1275-1343, 2007. ISSN 00796700 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-34848813257&partnerID=40&md5=e9f3d3eaf06accb17ed3239e4c341321> >.

DO NASCIMENTO MARQUES, N. et al. Temperature and pH effects on the stability and rheological behavior of the aqueous suspensions of smart polymers based on N-isopropylacrylamide, chitosan, and acrylic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 1, p. 334-345, 2013. ISSN 00218995 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84876297172&partnerID=40&md5=a6c8f81fc02889ec81f63445bb4f6ef4> >.

DO NASCIMENTO MARQUES, N.; DE LIMA, B. L. B.; DE CARVALHO BALABAN, R. Carboxymethylcellulose Grafted to Amino-Terminated Poly(N-isopropylacrylamide): Preparation, Characterization and Evaluation of the Thermoassociative Behaviour at Low Concentrations. **Macromolecular Symposia**, v. 367, n. 1, p. 126-135, 2016. ISSN 10221360 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84990183143&doi=10.1002/masy.201600004&partnerID=40&md5=662b0ce7d2b1cdb4f2d91d289ccc46f7> >.

DOE, P. H. et al. DEVELOPMENT AND EVALUATION OF EOR POLYMERS SUITABLE FOR HOSTILE ENVIRONMENTS - PART 1: COPOLYMERS OF VINYLPIRROLIDONE AND ACRYLAMIDE. **SPE Reservoir Engineering (Society of**

**Petroleum Engineers**), v. 2, n. 4, p. 461-467, 1987. ISSN 08859248 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0023450062&doi=10.2118/14233-PA&partnerID=40&md5=d00075194b8870b39d02bd8a56a2226d> >.

DOS SANTOS ALVES, K.; LIMA VIDAL, R. R.; DE CARVALHO BALABAN, R. Chitosan derivatives with thickening properties obtained by reductive alkylation. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, n. 2, p. 641-646, 2009. ISSN 09284931 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-59649094490&doi=10.1016/j.msec.2008.11.008&partnerID=40&md5=2c57e0dc23324e20d6bd7cb3f859fb3a> >.

DULONG, V. et al. Amphiphilic and thermosensitive copolymers based on pullulan and Jeffamine®: Synthesis, characterization and physicochemical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1522-1531, 2012. ISSN 01448617 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-81255133999&partnerID=40&md5=7d83d40f6eaa8df3f20ae5e174e4dd6e> >.

DURAND, A.; HOURDET, D. Synthesis and thermoassociative properties in aqueous solution of graft copolymers containing poly(N-isopropylacrylamide) side chains. **Polymer**, Exeter, United Kingdom, v. 40, n. 17, p. 4941-4951, 1999. ISSN 00323861 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0032805815&partnerID=40&md5=26389d6c96dc353536d79ff78a2e8b28> >.

\_\_\_\_\_. Thermoassociative graft copolymers based on poly(N-isopropylacrylamide): Effect of added co-solutes on the rheological behaviour. **Polymer**, Exeter, United Kingdom, v. 41, n. 2, p. 545-557, 2000. ISSN 00323861 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0033990301&partnerID=40&md5=32197fbbe9d1c651003b1178cafb8c35> >.

FAN, Y.; BOULIF, N.; PICCHIONI, F. Thermo-responsive starch-g-(PAM-co-PNIPAM): Controlled synthesis and effect of molecular components on solution rheology. **Polymers**, v. 10, n. 1, 2018. ISSN 20734360 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85040762511&doi=10.3390/polym10010092&partnerID=40&md5=92fb36bf7560dd58752c423fea902e00> >.

GIAP, S. G. E. **The Hidden Property of Arrhenius-type Relationship: Viscosity as a Function of Temperature**. *Journal of Physical Science*. 21: 29-39 p. 2010.

GIL, E. S.; HUDSON, S. M. Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 29, n. 12, p. 1173-1222, 2004. ISSN 00796700 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-9544254878&partnerID=40&md5=49ce46f25b418bdcc225488585b9422c> >.

GONG, H. et al. Effect of PEO-PPO-ph-PPO-PEO and PPO-PEO-ph-PEO-PPO on the rheological and EOR properties of polymer solutions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 12, p. 4544-4553, 2014. ISSN 08885885 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84897085254&doi=10.1021/ie404236r&partnerID=40&md5=83c6a9b1910611c95ae90b5cff1f35cc> >.

GOU, S. et al. Thermally stable imidazoline-based sulfonate copolymers for enhanced oil recover. **RSC Advances**, v. 5, n. 104, p. 85165-85173, 2015. ISSN 20462069 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84944810963&doi=10.1039/c5ra15434k&partnerID=40&md5=93a258e93a4d60e32fd79a637f77fd6d> >.

\_\_\_\_\_. A novel water-soluble hydrophobically associating polyacrylamide based on oleic imidazoline and sulfonate for enhanced oil recovery. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 10, p. 7805-7814, 2015. ISSN 11440546 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84942916640&doi=10.1039/c5nj01153a&partnerID=40&md5=77c34e50d6cf5d8c54e8984f28846895> >.

GUERRERO, S. J.; BOLDARINO, P.; ZURIMENDI, J. A. Characterization of polyacrylamides used in enhanced oil recovery. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 30, n. 3, p. 955-967, 1985. ISSN 00218995 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0022027138&doi=10.1002/app.1985.070300306&partnerID=40&md5=31a4e8c2ae0feec9f2e6cb1e0f01363c> >.

GUPTA, N. R. et al. Synthesis and characterization of PEPO grafted carboxymethyl guar and carboxymethyl tamarind as new thermo-associating polymers. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 331-338, 2015. ISSN 01448617 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84908409772&partnerID=40&md5=9b7808453e869b91c44f571189444a96> >.

GUPTA, N. R.; GHUTE, P. P.; BADIGER, M. V. Synthesis and characterization of thermo-sensitive graft copolymer of carboxymethyl guar and poly(N-isopropylacrylamide). **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 1, p. 74-80, 2011. ISSN 01448617 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77957301857&partnerID=40&md5=b5333b47ea8b4ab185d4f928e5e2bd25> >.

HAMMAN, J. H. Chitosan based polyelectrolyte complexes as potential carrier materials in drug delivery systems. **Marine Drugs**, v. 8, n. 4, p. 1305-1322, 2010. ISSN 16603397 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-77952574832&doi=10.3390/md8041305&partnerID=40&md5=904f9b02171417894dc449f48c891669> >.

HESKINS, M.; GUILLET, J. E. Solution Properties of Poly(N-isopropylacrylamide). **Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry**, v. 2, n. 8, p. 1441-1455, 1968. ISSN 0022233X (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84924991730&doi=10.1080/10601326808051910&partnerID=40&md5=6cac29ab3b60754b5baf5fcb0b500145> >.

HOLZWARTH, G. Conformation of the Extracellular Polysaccharide of *Xanthomonas campestris*. **Biochemistry**, v. 15, n. 19, p. 4333-4339, 1976. ISSN 00062960 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0017108186&doi=10.1021/bi00664a030&partnerID=40&md5=7d49cde01b9e80818c64d5581599f6b6> >.



HOURET, D.; L'ALLORET, F.; AUDEBERT, R. Reversible thermothickening of aqueous polymer solutions. **Polymer**, v. 35, n. 12, p. 2624-2630, 1994. ISSN 00323861 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0001178393&partnerID=40&md5=5a908fab30f85ca3d2bc20d04ef21f28> >.

\_\_\_\_\_. Synthesis of thermoassociative copolymers. **Polymer**, v. 38, n. 10, p. 2535-2547, 1997. ISSN 00323861 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0031143301&partnerID=40&md5=115ca75ff77b8c90fb401a6d81f81cf7> >.

IKEGAMI, A.; IMAI, N. Precipitation of polyelectrolytes by salts. **Journal of Polymer Science**, v. 56, n. 163, p. 133-152, 1962. ISSN 1542-6238. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1962.1205616312> >.

JOACHIM, K.; RUDOLF, H. Preparation and characterization of poly(acrylamide-co-acrylic acid). **Die Makromolekulare Chemie**, v. 179, n. 8, p. 1895-1904, 1978. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/macp.1978.021790803> >.

KAMAL, M. S. et al. Rheological Properties of Thermoviscosifying Polymers in High-temperature and High-salinity Environments. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 93, n. 7, p. 1194-1200, 2015. ISSN 00084034 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84931011619&doi=10.1002/cjce.22204&partnerID=40&md5=1ec91fe71c16c72d37308f385cfd0754> >.

KARAKASYAN, C. et al. Synthesis and rheological properties of responsive thickeners based on polysaccharide architectures. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 9, p. 2419-2429, 2008. ISSN 15257797 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-52649118133&doi=10.1021/bm800393s&partnerID=40&md5=5a01949661efc9ab5dab86ade3edeb43> >.

KHOURYIEH, H. A. et al. Influence of deacetylation on the rheological properties of xanthan-guar interactions in dilute aqueous solutions. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 3, p. C173-C181, 2007. ISSN 00221147 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-34147155928&doi=10.1111/j.1750-3841.2007.00287.x&partnerID=40&md5=8cab7e6f15af4963c8a1df621a4c1d1c> >.

KLUCKER, R.; SCHOSSELER, F. Stress relaxation and reconstruction of the associating network in semidilute aqueous solutions of hydrophobically modified random block copolymers. **Macromolecules**, v. 30, n. 17, p. 4927-4933, 1997. ISSN 00249297 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0031213204&doi=10.1021/ma970158c&partnerID=40&md5=50c49b9bf14424a9d5ddbffebd929ede> >.

KULICKE, W. M.; HÖRL, H. H. Preparation and characterization of a series of poly(acrylamide-co-acrylates), with a copolymer composition between 0-96.3 mol-% acrylate units with the same degree and distribution of polymerization. **Colloid & Polymer Science**, v. 263, n. 7, p. 530-540, 1985. ISSN 0303402X (ISSN). Disponível em: <

<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0022094276&doi=10.1007/BF01421886&partnerID=40&md5=3dd0b6554aa1a0e13a0ae921db29b2e0> >.

L'ALLORET, F.; HOURDET, D.; AUDEBERT, R. Aqueous solution behavior of new thermoassociative polymers. **Colloid & Polymer Science**, v. 273, n. 12, p. 1163-1173, 1995. ISSN 0303402X (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0001637083&doi=10.1007/BF00653085&partnerID=40&md5=d08b86a7bc900f79cc805ef60727fe53> >.

LAI, N. et al. Synthesis and evaluation of a water-soluble hyperbranched polymer as enhanced oil recovery chemical. **Journal of Chemistry**, v. 2013, 2013. ISSN 20909063 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84893810646&doi=10.1155/2013/824785&partnerID=40&md5=e2d92f0a39afb78b8518dbd05f87f801> >.

LEVITT, D. B.; POPE, G. A. Selection and screening of polymers for enhanced-oil recovery. 16th SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium 2008 - "IOR: Now More Than Ever.", 2008, Tulsa, OK. p.1125-1142.

LI, X. et al. Comparative Studies on Enhanced Oil Recovery: Thermoviscosifying Polymer Versus Polyacrylamide. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 3, p. 2479-2487, 2017. ISSN 08870624 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85016938395&doi=10.1021/acs.energyfuels.6b02653&partnerID=40&md5=5778b151c9114871d0edab5c6a0e7da0> >.

LIU, J. W. et al. Synthesis of modified polyacrylamide with high content of hydroxamate groups and settling performance of red mud. **Journal of Central South University**, v. 22, n. 6, p. 2073-2080, 2015. ISSN 20952899 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84931274390&doi=10.1007/s11771-015-2731-3&partnerID=40&md5=bf27be0ebc50bcb91607372d3f3d688f> >.

LIU, R.; FRAYLICH, M.; SAUNDERS, B. R. Thermoresponsive copolymers: from fundamental studies to applications. **Colloid and Polymer Science**, v. 287, n. 6, p. 627-643, June 01 2009. ISSN 1435-1536. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s00396-009-2028-x> >.

LÜ, S.; LIU, M.; NI, B. Degradable, injectable poly(N-isopropylacrylamide)-based hydrogels with low gelation concentrations for protein delivery application. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 1, p. 241-250, 2011. ISSN 13858947 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-81155160935&partnerID=40&md5=b6ab2da880e2ad77b6e3c0899a87340c> >.

MA, Q. et al. Theoretical studies of hydrolysis and stability of polyacrylamide polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 121, p. 69-77, 2015. ISSN 01413910 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84940541671&doi=10.1016/j.polymdegradstab.2015.08.012&partnerID=40&md5=72786f9fa12ff4e96896ac01cf426742> >.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e Escoamento de Fluidos Ênfase na Indústria do Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2002. 257.

MAHARJAN, P. et al. Novel chromatographic separation - The potential of smart polymers. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 9, n. 2, p. 232-242, 2008. ISSN 14668564 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-38949120467&partnerID=40&md5=79edfa35957aefe37298637a2d6bc8c3> >.

MAIA, A. M. S.; BORSALI, R.; BALABAN, R. C. Comparison between a polyacrylamide and a hydrophobically modified polyacrylamide flood in a sandstone core. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, n. 2, p. 505-509, 2009. ISSN 09284931 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-59649094987&doi=10.1016/j.msec.2008.09.018&partnerID=40&md5=1daccd0c08713929b95fa6f0125412a9> >.

MANSUR, C. R. E.; GONZÁLEZ, G.; LUCAS, E. F. Calorimetry and thermogravimetry as tools for the assessment of the thermal stability of polyoxide-based nonionic surfactants. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, n. 3, p. 579-587, 2003. ISSN 01413910 (ISSN). Disponível em: < [https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0038636592&doi=10.1016/S0141-3910\(03\)00055-7&partnerID=40&md5=f061d158a4197ca0bfa86dfa2461fa01](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0038636592&doi=10.1016/S0141-3910(03)00055-7&partnerID=40&md5=f061d158a4197ca0bfa86dfa2461fa01) >.

MARQUES, N. D. N. **Síntese, Caracterização e Estudo da Associação em Meio Aquoso de Copolímeros Responsivos de Carboximetilcelulose-g-Jeffamine**. 2016. 104 (Tese de doutorado). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN.

MARQUES, N. D. N. et al. Synthesis and characterization of carboxymethylcellulose grafted with thermoresponsive side chains of high LCST: The high temperature and high salinity self-assembly dependence. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, p. 108-117, 2018. ISSN 01448617 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85039155297&doi=10.1016/j.carbpol.2017.12.053&partnerID=40&md5=f42426d11b9281a4e48bf57af20edf6f> >.

MOJARRADI, H. **Coupling of substances containing a primary amine to hyaluronan via carbodiimide-mediated amidation**. 2010. 44 Student thesis (11002). UPTEC K,

NAKAJIMA, N.; IKADA, Y. Mechanism of Amide Formation by Carbodiimide for Bioconjugation in Aqueous Media. **Bioconjugate Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 123-130, 1995. ISSN 10431802 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0029181831&doi=10.1021/bc00031a015&partnerID=40&md5=5bd7e6549859a5f6970dcca84bc14110> >.

NEEDHAM, R. B.; DOE, P. H. POLYMER FLOODING REVIEW. **JPT, Journal of Petroleum Technology**, v. 39, n. 12, p. 1503-1507, 1987. ISSN 01492136 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0023144339&doi=10.2118/17140-PA&partnerID=40&md5=622eab6f6b0ae201cf3b168fabdbde30> >.



OSVÁTH, Z.; IVÁN, B. The Dependence of the Cloud Point, Clearing Point, and Hysteresis of Poly(N-isopropylacrylamide) on Experimental Conditions: The Need for Standardization of Thermoresponsive Transition Determinations. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 218, n. 4, 2017. ISSN 10221352 (ISSN). Disponível em: <

<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85004097345&doi=10.1002/macp.201600470&partnerID=40&md5=4e306255f9f75afe2eabe990b531af0a>>.

OSYPOVA, A. et al. Dual stimuli-responsive coating designed through layer-by-layer assembly of PAA-b-PNIPAM block copolymers for the control of protein adsorption. **Soft Matter**, v. 11, n. 41, p. 8154-8164, 2015. ISSN 1744683X (ISSN). Disponível em: <

<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84944328058&partnerID=40&md5=962c62aa4118a4e999b65832383b2747>>.

PAOLETTI, S.; CESÀRO, A.; DELBEN, F. Thermally induced conformational transition of xanthan polyelectrolyte. **Carbohydrate Research**, v. 123, n. 1, p. 173-178, 1983. ISSN 00086215 (ISSN). Disponível em: <

[https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0001494594&doi=10.1016/0008-6215\(83\)88394-3&partnerID=40&md5=79477fde4cd41154b382d7be2c07d782](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0001494594&doi=10.1016/0008-6215(83)88394-3&partnerID=40&md5=79477fde4cd41154b382d7be2c07d782)>.

PATRIZI, M. L. et al. ATRP synthesis and association properties of temperature responsive dextran copolymers grafted with poly(N-isopropylacrylamide). **European Polymer Journal**, v. 45, n. 10, p. 2779-2787, 2009. ISSN 00143057 (ISSN). Disponível em: <

<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-70249123154&partnerID=40&md5=22a11bb6c6e78d03c007aa0d5fb262bd>>.

PERMYAKOVA, N. M. Novel flocculants for the natural water clearing consisting triblock copolymers with poly(ethylene oxide) and polyacrylamide. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 483, p. 89-97, 2008. ISSN 15421406 (ISSN). Disponível em: <

<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-47549119688&doi=10.1080/15421400801900615&partnerID=40&md5=3abbbad87c836da3bb457048d0e7c70b>>.

PETIT, L. et al. Synthesis of graft polyacrylamide with responsive self-assembling properties in aqueous media. **Polymer**, v. 48, n. 24, p. 7098-7112, 2007. ISSN 00323861 (ISSN).

Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-35748946361&partnerID=40&md5=2cb417c715d6f9a064e127b39460693e>>.

PRABAHARAN, M.; MANO, J. F. A novel pH and thermo-sensitive N,O-carboxymethyl chitosan-graft-poly(N- isopropylacrylamide) hydrogel for controlled drug delivery. **E-Polymers**, p. 1-14, 2007. ISSN 16187229 (ISSN).

RECILLAS, M. et al. Thermoresponsive behavior of chitosan-g-N-isopropylacrylamide copolymer solutions. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 6, p. 1633-1641, 2009. ISSN 15257797 (ISSN). Disponível em: <

<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-67049132623&partnerID=40&md5=a9d16cf6b2a08ae2a506d4bdcf74b27d>>.

RODRIGUEZ, A. K. et al. Polyampholyte polymer as a stabiliser for subgrade soil.

**International Journal of Pavement Engineering**, v. 19, n. 6, p. 467-478, 2018. ISSN 10298436 (ISSN). Disponível em: <

<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0->

[84964515138&doi=10.1080/10298436.2016.1175561&partnerID=40&md5=07b6232341686bf12215a6197e0f3c1e](https://doi.org/10.1080/10298436.2016.1175561&partnerID=40&md5=07b6232341686bf12215a6197e0f3c1e) >.

SARSENBEKULY, B. et al. Evaluation of rheological properties of a novel thermo-viscosifying functional polymer for enhanced oil recovery. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 532, p. 405-410, 2017. ISSN 09277757 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85019095639&doi=10.1016/j.colsurfa.2017.04.053&partnerID=40&md5=e42785f915b011e8610f511879b125d0> >.

SCHRAMM, G. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry**. Haake, 1994.

SEETAPAN, N. et al. Linear viscoelasticity of thermoassociative chitosan-g-poly(N-isopropylacrylamide) copolymer. **Rheologica Acta**, v. 45, n. 6, p. 1011-1018, 2006. ISSN 00354511 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33747517562&partnerID=40&md5=fea693943e388d59d11a3eadfdb28ab> >.

SEHGAL, D.; VIJAY, I. K. A method for the high efficiency of water-soluble carbodiimide-mediated amidation. **Analytical Biochemistry**, v. 218, n. 1, p. 87-91, 1994. ISSN 00032697 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0028281399&doi=10.1006/abio.1994.1144&partnerID=40&md5=be311879f711cc44741e9568686576b5> >.

SERIGHT, R. S.; CAMPBELL, A. R.; MOZLEY, P. S. Stability of partially hydrolyzed polyacrylamides at elevated temperatures in the absence of divalent cations. International Symposium on Oilfield Chemistry 2009, 2009, The Woodlands, TX. p.277-291.

SERIGHT, R. S.; SEHEULT, M.; TALASHEK, T. Injectivity characteristics of EOR polymers. **SPE Reservoir Evaluation and Engineering**, v. 12, n. 5, p. 783-792, 2009. ISSN 10946470 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-71949107236&partnerID=40&md5=98f98efa360e38dac9feb64be116a87a> >.

SHI, H. Y. et al. Synthesis and characterization of water-soluble cellulose derivatives with thermo- and pH-sensitive functional groups. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 44, n. 10, p. 1109-1113, 2007. ISSN 10601325 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-34547959021&partnerID=40&md5=5014d09b851a4132a7d63a1da51b798e> >.

SULTAN KEDIR, A. et al. Nanoparticles for enhanced oil recovery: Influence of pH on aluminum-cross-linked partially hydrolyzed polyacrylamide-investigation by rheology and NMR. **Energy and Fuels**, v. 28, n. 4, p. 2343-2351, 2014. ISSN 08870624 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84898954942&doi=10.1021/ef402376q&partnerID=40&md5=73a34ea97272c7a1b4f2b772a7438347> >.

TAYLOR, K. C.; NASR-EL-DIN, H. A. Acrylamide copolymers: A review of methods for the determination of concentration and degree of hydrolysis. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 12, n. 1, p. 9-23, 1994. ISSN 09204105 (ISSN). Disponível em: <

[https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0028669570&doi=10.1016/0920-4105\(94\)90003-5&partnerID=40&md5=004c098cee07ac44421f8bc09b869915](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0028669570&doi=10.1016/0920-4105(94)90003-5&partnerID=40&md5=004c098cee07ac44421f8bc09b869915) >.

\_\_\_\_\_. Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 19, n. 3-4, p. 265-280, 1998. ISSN 09204105 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0032021517&partnerID=40&md5=356793d12bd0094028b4b99ba4882ddc> >.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência 2004.

VASILE, C. et al. Comparative study of the behavior of carboxymethyl cellulose-g-poly(N-isopropylacrylamide) copolymers and their equivalent physical blends. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 6, p. 1209-1215, 2004. ISSN 00143057 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-2342659750&partnerID=40&md5=dbd4992d1686beca632e22eed15f6cf0> >.

\_\_\_\_\_. Enzymatic degradation of thermoresponsive poly(N-isopropylacrylamide) grafted to carboxymethylcellulose copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, n. 9, p. 1383-1386, 2003. ISSN 00218995 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0037469860&partnerID=40&md5=2baf494c3f8c743239aa92eb76848154> >.

WANG, Y. et al. A novel thermoviscosifying water-soluble polymer: Synthesis and aqueous solution properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 6, p. 3516-3524, 2010. ISSN 00218995 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-77950924646&partnerID=40&md5=de064735371a1d0664d9c9fb3360e201> >.

WEBER, C.; HOOGENBOOM, R.; SCHUBERT, U. S. Temperature responsive bio-compatible polymers based on poly(ethylene oxide) and poly(2-oxazoline)s. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 5, p. 686-714, 2012. ISSN 00796700 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84860008281&doi=10.1016/j.progpolymsci.2011.10.002&partnerID=40&md5=0016cdac4e883889d1fdd539c88bb2d0> >.

WEVER, D. A. Z.; PICCHIONI, F.; BROEKHUIS, A. A. Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure-property relationship in aqueous solution. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 11, p. 1558-1628, 2011. ISSN 00796700 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79960565981&partnerID=40&md5=703d619bcd17c212c404a1f3753b1a81> >.

XU, E.; LIU, C.; HUANG, J. Synthesis, characterization, and stimuli-sensitive properties of triblock copolymer poly(ethylene oxide)-b-poly(2-(diethylamino)ethyl methacrylate)-b-poly(N-isopropylacrylamide). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, n. 4, p. 2180-2188, 2008. ISSN 00218995 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-42949168364&doi=10.1002/app.27880&partnerID=40&md5=83b48fa52611e852dece9b6564edc4ab> >.

YAMAMOTO, K. et al. Stimuli-responsive properties of well-defined acrylamide copolymers coating surface. 55th SPSJ Annual Meeting, 2006, Nagoya. 1. p.1700.

YAN, Q. et al. EDC/NHS activation mechanism of polymethacrylic acid: Anhydride versus NHS-ester. **RSC Advances**, v. 5, n. 86, p. 69939-69947, 2015. ISSN 20462069 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84940426190&doi=10.1039/c5ra13844b&partnerID=40&md5=aa2dfc936edf885c152e9b12715977bb> >.

YANG, L. L. et al. Synthesis and characterization of temperature-sensitive cellulose-graft-poly(N-isopropylacrylamide) copolymers. **Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)**, v. 33, n. 12, p. 1640-1649, 2015. ISSN 02567679 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84945190010&partnerID=40&md5=022b38cf73c944e24964b0fed7512f04> >.

YOHANNES, G. et al. Characterisation of poly(N-isopropylacrylamide) by asymmetrical flow field-flow fractionation, dynamic light scattering, and size exclusion chromatography. **Journal of Separation Science**, v. 28, n. 5, p. 435-442, 2005. ISSN 16159306 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-17344363903&partnerID=40&md5=849ab312c44822464c2d269312d26506> >.

YUAN, G. et al. Correlation between temperature-dependent dissolution of poly(N-vinylcaprolactam)/poly(N-l-(1-hydroxymethyl)propylmethacrylamide) layer-by-layer films and cloud point of mixed solutions of the two polymers in the presence of chloride salts. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 436, p. 1186-1191, 2013/09/05/ 2013. ISSN 0927-7757. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775713006717> >.

ZHANG, P. et al. Preparation, solution characteristics and displacement performances of a novel acrylamide copolymer for enhanced oil recovery (EOR). **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 3, p. 1001-1011, 2018. ISSN 01700839 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85019749531&doi=10.1007/s00289-017-2080-5&partnerID=40&md5=8b4e00e9a15bbeb41fac6e2274386302> >.

ZHANG, X. et al. Synthesis and solution properties of temperature-sensitive copolymers based on NIPAM. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 2, p. 1099-1105, 2010. ISSN 00218995 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-75449085707&doi=10.1002/app.31574&partnerID=40&md5=6f68e438a207a9f77106d7b4a683b24f> >.